《土壤和沉积物 3种氯霉素类抗生素的测定高效液相色谱-三重四极杆质谱法》

（征求意见稿）

编制说明

《土壤和沉积物 氯霉素类抗生素的测定 高效液相色谱-三重四极杆质谱法》标准编制组

二O二五年五月

[目 录](#_Toc5677)

[1 项目背景 1](#_Toc13259)

[1.1 任务来源 1](#_Toc9998)

[1.2 工作过程 1](#_Toc14751)

[2 标准制订的必要性分析 2](#_Toc21727)

[2.1 土壤和沉积物环境中氯霉素类抗生素的环境危害 2](#_Toc22882)

[2.2 相关生态环境管理工作的需要 5](#_Toc16735)

[3 国内外相关分析方法研究 6](#_Toc8250)

[3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究 6](#_Toc4822)

[3.2 国内相关标准及分析方法研究 7](#_Toc29103)

[4 标准制修订的基本原则和技术路线 12](#_Toc891)

[4.1 标准制修订的基本原则 12](#_Toc20247)

[4.2 方法制订的技术路线 12](#_Toc1563)

[5 方法研究报告 14](#_Toc14841)

[5.1 方法研究的目标 14](#_Toc24653)

[5.2 方法原理 15](#_Toc375)

[5.3 试剂和材料 15](#_Toc5046)

[5.4 仪器和设备 16](#_Toc9527)

[5.5.样品采集和保存 17](#_Toc23468)

[5.6 样品的制备 19](#_Toc27731)

[5.7 水分的测定 19](#_Toc32635)

[5.8 试样制备 20](#_Toc4892)

[5.9分析步骤 28](#_Toc417)

[5.10 结果计算与表示 31](#_Toc31529)

[5.11 方法特性参数 33](#_Toc18867)

[5.12 质量保证和质量控制 36](#_Toc22773)

[6 方法验证 37](#_Toc16514)

[6.1 方法验证方案 37](#_Toc10575)

[6.2 方法验证过程 38](#_Toc7356)

[6.3 方法验证结论 39](#_Toc30537)

[7 其他内容 40](#_Toc13610)

[参考文献 40](#_Toc11898)

[附件一 43](#_Toc5085)

《土壤和沉积物 氯霉素类抗生素的测定 高效液相色谱-三重四极杆质谱法》（征求意见稿）编制说明

# 1 项目背景

## 任务来源

2022年12月，由重庆市生态环境监测中心承担的重庆市技术创新与应用发展专项重点项目《土壤中新污染物监测技术体系研究》（立项编号：CSTB2022TIAD-KPX0115）获批立项，该项目任务之一就是选取我国土壤环境中具有典型性的且危害较大的内分泌干扰物开展技术研究工作，建立土壤新污染物监测分析方法及标准。依托《土壤中新污染物监测技术体系研究》重点项目，调研了我国土壤中新污染物的存在情况，并结合相关管控需求，明确了土壤中氯霉素类抗生素监测的目的和意义。在此基础上，编制组实践了土壤中氯霉素类抗生素监测工作的全流程技术方案，依托2024年重庆市新污染物试点监测工作进行了实际样品分析，最终确定了构建土壤中氯霉素类抗生素的监测标准，并于2025年3月向重庆市生态环境监测协会申报《土壤和沉积物 氯霉素类抗生素的测定 液相色谱-三重四级杆质谱法》团体标准。

## 工作过程

## 1.2.1 成立编制组、开展调查研究

2022年12月，《土壤中新污染物监测技术体系研究》立项成功后，在项目负责人的带领下，成立了以有机污染物研究人员和分析测试人员作为技术骨干的工作团队。根据项目研究内容和要求，拟构建《土壤和沉积物 氯霉素类抗生素的测定 液相色谱-三重四级杆质谱法》监测标准，并于2023年1月成立了氯霉素类抗生素标准编制组。

## 1.2.2 标准开题论证会

## 1.2.3 方法研究及标准征求意见稿编制

2024年1月～2024年6月，标准编制组通过大量文献调研和基础实验，建立了液相色谱-三重四极杆质谱法测定土壤和沉积物中氯霉素类抗生素的方法。2024年10月完成实验室内方法验证，2025年3月完成6家实验室方法验证，2025年3月向重庆市环境监测协会提交了《土壤和沉积物 3种氯霉素类抗生素的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法》标准征求意见稿和编制说明。

# 2 标准制订的必要性分析

## 2.1 土壤和沉积物环境中氯霉素类抗生素的环境危害

## 2.1.1 氯霉素类化合物的基本理化性质及用途

氯霉素类化合物是指具有酰胺醇类结构的一类化合物的总称，是高效的广谱抗生素，作为抑菌药能有效抑制需氧型革兰氏阳性、阴性细菌、厌氧菌等，尤其对拟杆菌属、流感杆菌和沙门氏菌属等发挥较好的抗菌、杀菌性能。主要包括氯霉素、甲砜霉素、氟本尼考[1]。各目标化合物的主要信息以及理化性质见表1-1和表1-2，化学结构式见图1-1。

表1-1 氯霉素类化合物的中英文名称、CAS编号和分子式

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 化合物名称 | 英文名称 | CAS No. | 分子式 | 分子量 |
| 1 | 氯霉素 | chloramphenicol | 56-75-7 | C11H12Cl2N2O5 | 323.129 |
| 2 | 甲砜霉素 | thiamphenicol | 15318-45-3 | C12H15Cl2NO5S | 356.222 |
| 3 | 氟本尼考 | Florfenicol | 73231-34-2 | C12H14Cl2FNO4S | 358.213 |

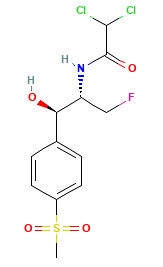
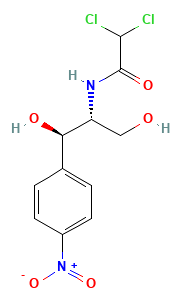
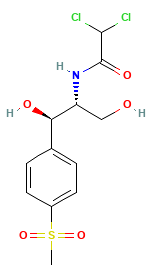
表1-2 氯霉素类化合物的理化性质和用途

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 化合物名称 | 氯霉素 | 甲砜霉素 | 氟本尼考 |
| 外观 | 白色或微黄色针状、片状结晶体或粉末状。易溶于丙酮、甲醇、乙醇、乙腈、N，N-二甲基甲酰胺等有机溶剂。 | 白色结晶性粉末，无臭、在二甲基甲酰胺中易溶，在无水乙醇中略溶，在水中微溶 | 白色或灰白色结晶性粉末，无臭，极微溶于水和[氯仿](https://baike.baidu.com/item/%E6%B0%AF%E4%BB%BF/521847?fromModule=lemma_inlink" \t "https://baike.baidu.com/item/%E6%B0%9F%E8%8B%AF%E5%B0%BC%E8%80%83/_blank)，略溶于[冰醋酸](https://baike.baidu.com/item/%E5%86%B0%E9%86%8B%E9%85%B8/6317609?fromModule=lemma_inlink" \t "https://baike.baidu.com/item/%E6%B0%9F%E8%8B%AF%E5%B0%BC%E8%80%83/_blank)，能溶于[甲醇](https://baike.baidu.com/item/%E7%94%B2%E9%86%87/1512312?fromModule=lemma_inlink" \t "https://baike.baidu.com/item/%E6%B0%9F%E8%8B%AF%E5%B0%BC%E8%80%83/_blank)、[乙醇](https://baike.baidu.com/item/%E4%B9%99%E9%86%87/135334?fromModule=lemma_inlink" \t "https://baike.baidu.com/item/%E6%B0%9F%E8%8B%AF%E5%B0%BC%E8%80%83/_blank)。 |
| 水溶性 /mg·L-1 | 2.5 g/L | / | / |
| 沸点/℃ | 563.2 | 695.9 | 617.5 |
| 熔点/℃ | 149~153 | 163~166 | 153 |
| 储存条件 | 密封保存 | 避光、密封、干燥处保存 | 室温2-8°C |
| 酸度系数 | 11.03±0.46 | 11.05±0.46 | 10.73±0.46 |
| 用途 | 人用 | 人用、兽用 | 兽用 |

氯霉素（Chloramphenicol，CAP），又称为氯胺苯醇，是人们从土壤中的委内瑞拉链丝菌培养液中提取得到的，于1947年首次分离成功，然后开始人工合成。由于氯霉素分子中有2个不对称碳原子，所以氯霉素有4个光学异构体，其中只有左旋异构体具有抗菌能力而得名左霉素。在弱酸性或中性环境中性质稳定，碱性易变质，水中溶解性较差，在丙酮、甲醇、乙醇、乙腈、N，N-二甲基甲酰胺等有机溶剂中易溶[1]。氯霉素的副作用和毒副作用较大，可导致粒细胞及血小板减少、再生障碍性贫血等。由于氯霉素可透过胎盘屏障，对早产儿和足月新生儿均可引起毒性反应[2]，我国在2002年把氯霉素列为食品动物禁用的药物。2017年10月27日，世界卫生组织国际癌症研究机构公布的致癌物清单初步整理参考，氯霉素在2A类致癌物清单中。

甲砜霉素(Thiamphenicol，TAP)为氯霉素类第二代广谱抗菌药物，又称为甲砜氯霉素、硫霉素等，是由甲磺酰基(CH3SO2-)取代氯霉素分子结构上的对位亚硝基(NO2-)合成[2]。在二甲基甲酰胺中易溶，在无水乙醇中略溶，在水中微溶。20世纪80年代被欧洲作为新的化学治疗药，20世纪90年代开始用于我国临床和兽医临床。其抗菌作用、抗菌机理、抗菌活性与氯霉素相似，由于其甲磺酰基取代了氯霉素的亚硝基，因而毒性降低，但其体抗菌效果比氯霉素强2.5~5倍[3]。其对革兰氏阳性菌和阴性菌均有一定抑制效果但抗阴性菌作用更强，并且对支原体、衣原体等均有效果。甲砜霉素可用于治疗由大肠杆菌、沙门氏菌等引起的肠道、尿道、呼吸道感染，特别是由沙门氏菌引发的仔猪副伤寒、仔猪黄白痢、雏鸡白痢等疾病，还可治疗由肠炎菌、嗜水气单胞菌引起的鱼类败血症、肠炎等疾病。我国农业部235号公告限定其在动物源性食品中残留不得超过50 μg/kg。

氟苯尼考（Florfenicol，FFC），又名氟甲砜霉素，是氯霉素类第三代广谱抗菌药，是一种化学合成的氯霉素类动物专用的新型广谱抗菌药。在pH值为3~9的范围内能保持结构稳定，但在强酸的条件下，氟苯尼考分子中的酰胺键会断裂[3]。氟苯尼考极微溶于水和[氯仿](https://baike.baidu.com/item/%E6%B0%AF%E4%BB%BF/521847?fromModule=lemma_inlink" \t "https://baike.baidu.com/item/%E6%B0%9F%E8%8B%AF%E5%B0%BC%E8%80%83/_blank)，略溶于[冰醋酸](https://baike.baidu.com/item/%E5%86%B0%E9%86%8B%E9%85%B8/6317609?fromModule=lemma_inlink" \t "https://baike.baidu.com/item/%E6%B0%9F%E8%8B%AF%E5%B0%BC%E8%80%83/_blank)，能溶于[甲醇](https://baike.baidu.com/item/%E7%94%B2%E9%86%87/1512312?fromModule=lemma_inlink" \t "https://baike.baidu.com/item/%E6%B0%9F%E8%8B%AF%E5%B0%BC%E8%80%83/_blank)、[乙醇](https://baike.baidu.com/item/%E4%B9%99%E9%86%87/135334?fromModule=lemma_inlink" \t "https://baike.baidu.com/item/%E6%B0%9F%E8%8B%AF%E5%B0%BC%E8%80%83/_blank)。由于氯霉素已经被很多国家禁用，氟苯尼考作为氯霉素的替代产品，无潜在致再生障碍性贫血的副作用，对多种革兰氏阳性、阴性细菌和支原体等具有抗菌作用，且具有吸收良好、体内分布广、使用安全等优点，因此在现代海水养殖中广泛使用[4]。但研究表明，氟苯尼考具有血液系统毒性、胚胎毒性和免疫抑制作用，动物用药后会出现短暂的厌食、腹泻等不良反应[5]。我国农业部235号公告限定其非产蛋家禽和其他动物的肌肉中残留不得超过100 μg/kg。



氯霉素（CAP） 甲砜霉素（TAP） 氟本尼考（FFC）

图1-1 氯霉素类化合物的化学结构式

### 2.1.2 氯霉素类化合物的使用情况及环境危害

据报道，全球抗生素的使用量高达10万~20万吨/年，其中约50%用作兽用或促生产剂。

我国是全球抗生素生产和使用量最大的国家，2013年，我国抗生素的使用总量约为16万吨，其中48%用于人类医疗，其余为兽用抗生素，抗生素的千人平均限定日剂量和兽用量均约为美国的5倍。自2011年我国执行医疗体制改革以来，临床医疗使用的抗生素总量受到严格限制，但兽用抗生素的使用量仍逐年增长（由2007年的46%上升至2013年的52%）。据统计，我国兽用抗生素的使用量占全球抗生素总用量的比例将由2010年的23%上升至2030年的30%[6]。据统计，氟本尼考是我国使用量排名第2的常用抗生素，是重要的兽用抗生素。

滥用抗生素将会为人类健康和生态环境带来不容忽视的危害。氯霉素类药物的主要危害有：（1）抑制骨髓造血功能。此为氯霉素最主要的毒性反应。现普遍认为：氯霉素对骨髓毒性作用与其亚硝基衍生物—亚硝基－氯霉素有关。氯霉素对骨髓造血机能有抑制作用，可引起血小板减少性紫殿、粒细胞缺乏症、再生障碍性贫血、溶血性等[7,8]，多数在长期或多次用药的过程中发生[9-11]，发生率约为1/100000～1/5000。（2）灰婴综合症。其发生与剂量有关，在早产儿和新生儿肝内有些酶系统发育尚不完全，葡萄糖醛酸结合的能力较差，因此影响氯霉素在肝中的解毒作用；此外，肾脏排泄能力亦较弱，能招致药物蓄积中毒。氯霉素可透过胎盘屏障，新生儿特别是早产儿，剂量过大可发生致命的灰婴综合症。临床表现为呕吐、腹胀、呼吸不规则而快、紫绀、进行性苍白等。死亡率约为40%[12]。（3）致癌。氯霉素为硝基芳香族化合物，具有诱变和癌变的可能。（4）其他不良反应。氯霉素有诱发出血的倾向；可引起视神经炎、视力障碍、多发性神经炎、神经性耳聋以及严重失眠，有时发生中毒性精神病，主要表现为幻视、幻听、定向力丧失精神失常等；氯霉素还可引起口部症状（如口腔粘膜充血、疼痛、糜烂、口角炎和舌炎等）、消化道反应（如腹胀、腹泻、恶心、呕吐）及过敏反应（如各种皮疹、日光性皮炎）血管神经性水肿等[13]；氟苯尼考具有血液系统毒性、胚胎毒性和免疫抑制作用，动物用药后会出现短暂的厌食、腹泻等不良反应[5]（5）诱导产生耐药性菌株。氯霉素类抗生素进入环境后，仅有部分被水生生物吸收，未被吸收的氯霉素类抗生素则残留在水体或吸附在沉积物上，长期残留会诱导耐药性菌株的产生，对生态环境安全构成严重威胁。

因此，建立土壤和沉积物中氯霉素类抗生素的测定方法，加强土壤和沉积物环境中氯霉素类抗生素的环境调查与限制监控已迫在眉睫。

### 2.1.3 氯霉素类化合物的主要来源

环境中氯霉素类化合物污染来源主要为医疗行业的排污废水、家族过期药品的不当处置、制药行业的工业废水、畜牧业的动物粪便、水产养殖业的养殖废水等（图2-1）。在畜牧和水产养殖业中，大多数使用的氯霉素类抗生素未被动物体吸收或代谢，而是直接以原形被排出，畜禽粪便经堆肥后常作为农田肥料施用，氯霉素类抗生素随之迁移到土壤及周围地表水中形成污染，有研究发现，施用过粪肥的农田表土中抗生素的含量平均值比不施用粪肥的农田土壤高数十至百倍[14]。水产养殖业中未被利用的氯霉素类抗生素则会在底泥中形成蓄积性污染。

医 用

制药厂

兽 用

个人

医院

过期药品

排泄物

城市垃圾

市政污水

垃圾填埋厂

工业废水

污水处理厂

畜牧业

水产养殖业

未吸收的药物

排泄物

土壤

地表水

地下水

图2-1 氯霉素类化合物的来源与迁移途径

2.1.4 氯霉素类化合物的污染水平

土壤质量与人体健康关系密切，近年来国内外土壤和沉积物中不同程度地检出了氯霉素类抗生素和氯霉素耐药基因。加纳某地区的垃圾场土壤中检出了氯霉素和扑热息痛，浓度范围为0.18~253.46 μg/kg；何振贤等[15]发现沿海三省区（广西、广东和福建）和茂名市的130个农业土壤样品中总氯霉素类抗生素检出率为11.5 %，含量范围为ND~36.07 μg/kg[16]；重庆市与张家港市农田土壤中总氯霉素类抗生素含量分别为ND~5.89 μg/kg、ND~114.2 μg/kg；方镜人等[41]调查了重庆市涪陵区王家沟小流域的26个样点表土样品中氯霉素类抗生素在4个季节的检出率均达到100 %，平均值为28.14 μg/kg；方林发等[17]调查研究发现重庆市开州区菜地土壤中有氯霉素类抗生素检出；江苏、浙江地区土壤中均有抗生素检出，包含有氯霉素、氟苯尼考等氯霉素类抗生素；山东某河、陕西灞河沉积物中氯霉素浓度分别为0.62~16.10 ng/g、2.05~9.42 ng/g；浙江杭州湾沉积物中氟苯尼考浓度为0.48~48.0 ng/g。王百羽等[18]调查发现有报道称我国沈阳部分地区蔬菜种植地土壤中检测到包括抗四环素和抗氯霉素等多种抗生素药物的耐药基因。马晓黎[19]等调查发现岷江上游6家养殖场土壤中均有氯霉素检出。赵明秋等[20]发现抗生素长期的使用和排放会在土壤环境中诱导高丰度的耐药基因。另有研究收集了河南、湖北以及湖南省的10份水库底泥样本，通过宏基因组测序发现了18类174个耐药基因，其中包含氯霉素类等多种常用药物耐药基因。

## 2.2 相关生态环境管理工作的需要

国家对抗生素的环境残留日趋重视。《环境保护综合名录》（2013年版）中明确指出氯霉素是高污染产品。2016年9月，14个部委联合发布了《遏制细菌耐药国家行动计划》，旨在控制抗生素的使用和抗生素耐药性的传播。《生态环境监测规划纲要（2020-2035年）》（环监测﹝2019﹞86号）明确指出要开展抗生素等新污染物手工监测。2021年12月，生态环境部发布的《十四五生态环境监测规划》提出要开展抗生素等重点管控新污染物调查监测试点工作。2022年2月，生态环境部发布的《2022年新污染物调查监测工作方案》明确提出要开展抗生素等重点新污染物的调查监测。2022年5月，国务院办公厅印发的《新污染物治理行动方案》特别强调要对持久性有机污染物、内分泌干扰物、抗生素等重点新污染物制定“一品一策”管控措施，完善新污染物环境监测技术体系。2022年12月29日生态环境部、工业和信息化部、农业农村部、商务部、海关总署、国家市场监督管理总局令第28号公布《重点管控新污染物清单（2023年版）》，抗生素位列其中。建立抗生素分析方法标准是支撑新污染物环境管理的技术基础。

目前我国尚无针对土壤和沉积物抗生素的限值要求，但食品中氯霉素类药物的残留量已有明确规定：2002年农业部193号公告，将氯霉素及其盐、酯及制剂列入《食品动物禁用的兽药及其它化合物清单》；2002年农业部235号公告中规定在动物性食品中甲砜霉素的最高残留限量为50 μg/kg，氟苯尼考的最高残留限量为100 μg/kg（非产蛋家禽的肌肉）～3000 μg/kg（牛/羊肝脏），但产蛋家禽和处于泌乳期的牛/羊禁用。

综上所述，对环境中氯霉素类抗生素实施科学管控已势在必行。但是国内目前尚未出台测定环境中氯霉素类抗生素的国家标准和行业标准，现阶段各科研院所用于研究抗生素工作的检测方法不一，质控措施不齐，不能保证数据质量和可比性，无法真正发挥检测方法在科学管理中的支撑作用，因此迫切需要建立一套准确可靠且普适性强的土壤和沉积物氯霉素类抗生素标准检测分析方法，为土壤和沉积物环境中氯霉素类抗生素的污染状况调查提供有力抓手，为推动我国开展氯霉素类抗生素化学品监管提供可靠的数据基础，也为我国的抗生素监测监管提供技术支撑。

# 3 国内外相关分析方法研究

## 3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

抗生素是一类新污染物，国内和国际有关抗生素的标准方法十分有限。2007年，美国环境保护局颁布了《EPA Method 1694: Pharmaceuticals and Personal Care Products in Water, Soil, Sediment, and Biosolids by HPLC/MS/MS》，该方法采用高效液相色谱-串联质谱分析检测水、土壤、沉积物和生物组织等基体中药物及个人护理品的测定方法。该方法目标物包括抗生素（包括磺胺类、四环素类、大环内酯类、喹诺酮类、青霉素类）、镇痛剂、抗酸剂（雷尼替丁）等74种药物。根据萃取时样品的酸碱性、仪器分析时ESI源的正负性，以及流动相中添加的挥发性酸或盐的种类，74种药物被分解为四组，其中抗生素药物包含14种四环素、6种大环内酯、9种磺胺和10种喹诺酮。其目标物并未包括氯霉素类抗生素，但EPA 1694可为分析不同环境介质中常见抗生素类化合物提供一定的指导。

## 3.2 国内相关标准及分析方法研究

### 3.2.1 环境介质分析标准

2013年至今，我国相继发布一系列环境介质包括土壤、水中氯霉素类抗生素的分析方法，详见表3-1。

1. 《土壤中四环素类、氟喹诺酮类、磺胺类、大环内酯类和氯霉素类抗生素含量同步检测方法 高效液相色谱法》（NY/T 3787-2020）

2020年，农业农村部发布了标准《土壤中四环素类、氟喹诺酮类、磺胺类、大环内酯类和氯霉素类抗生素含量同步检测方法 高效液相色谱法》（NY/T 3787-2020）。该标准规定了土壤中包括氯霉素等11种抗生素的测定。该方法采用超声提取，固相萃取净化，氯霉素检出限为0.2 μg/kg。

（2）《海洋监测技术规程 第 1 部分：海水》（HY/T 147.1-2013）

2013年4月原国家海洋局发布了标准《海洋监测技术规程 第 1 部分：海水》（HY/T

147.1-2013），包含了“氯霉素的测定——高效液相色谱/串联质谱法”。该标准规定了海水、河口水以及入海排污口污水样品中氯霉素的测定。该方法采用液液萃取前处理，取样量为1 L，浓缩倍数为1000，进样量为10 μL，检出限为0.010 μg/L。

（3）《养殖水体中氯霉素残留量的测定 高效液相色谱串联质谱法》（DB21/T 2410-2015）

2015年，原辽宁省技术监督局发布了标准《养殖水体中氯霉素残留量的测定 高效液相色谱串联质谱法》（DB21/T 2410-2015）。该标准规定了渔业生产养殖水体中氯霉素残留量的测定。该方法采用液液萃取，取样量为250 ml，浓缩倍数为250，进样量为20 μL，检出限为2 ng/L。

（4）《水质 多种药物残留量的测定 液相色谱串联质谱法》（DB65/T 3951-2016 ）

2016年，原新疆维吾尔族自治区技术监督局发布了标准《水质 多种药物残留量的测定 液相色谱串联质谱法》（DB65/T 3951-2016）。该标准规定了生活饮用水、地表水和生活污水中氯霉素残留量的测定。该方法采用固相萃取，取样量为100 ml，浓缩倍数为100，进样量为3 μL，检出限为0.04 μg/L。

（5）《水质 氯霉素类抗生素的测定 液相色谱—串联质谱法》（DB50/T 1364-2023）

2023年，重庆市市场监督管理局发布了标准《水质 氯霉素类抗生素的测定 液相色谱—串联质谱法》（DB50/T 1364-2023）。该标准规定了地表水、地下水、生活污水和工业废水中氯霉素、甲砜霉素和氟苯尼考的测定，该方法采用固相萃取，取样量为1000 ml，浓缩倍数为1000，进样量为10 μL，检出限为1.11 ng/L~1.33 ng/L。

## 3.2.2 其它介质相关分析标准

2003年至今，国家卫生和计划生育委员会、原农业部、国家质量监督检验检疫总局、国家标准化管理委员会相继颁布了一系列动物性食品、牛奶、蜂蜜、饲料等领域中氯霉素类抗生素的分析方法，详见表3-2。

表3-1 环境介质中相关抗生素分析方法一览表

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 发布单位 | 标准名称及编号 | 适用范围 | 目标物 | 前处理方式 | 分析仪器 | 定量方式 | 检出限 | 样品保存 |
| 农业农村部 | 《土壤中四环素类、氟喹诺酮类、磺胺类、大环内酯类和氯霉素类抗生素含量同步检测方法 高效液相色谱法》（NY/T 3787-2020） | 土壤 | 氯霉素 | 超声提取-固相萃取净化 | HPLC | 外标法 | 0.2 μg/kg |  |
| 国家海洋局 | 《海洋监测技术规程第1部分：海水》“氯霉素的测定—高效液相色谱/串联质谱法”（HY/T147.1-2013） | 海水、河口水以及入海排污口污水样 | 氯霉素 | 液液萃取 | LC-MS | 外标法 | 0.010μg/L | / |
| 原辽宁省技术监督局 | 《养殖水体中氯霉素残留量的测定高效液相色谱串联质谱法》（DB21/T 2410-2015） | 渔业生产养殖水体 | 氯霉素 | 液液萃取 | LC-MS | 内标法 | 2ng/L | / |
| 原新疆维吾尔族自治区技术监督局 | 《水质 多种药物残留量的测定 液相色谱串联质谱法》（DB65/T 3951-2016 ） | 生活饮用水、地表水和生活污水 | 氯霉素 | 固相萃取 | LC-MS | 外标法 | 0.04μg/L | 4℃以下避光保存，7天 |
| 重庆市市场监督管理局 | 《水质 氯霉素类抗生素的测定 液相色谱—串联质谱法》（DB50/T 1364-2023） | 地表水、地下水、生活污水和工业废水 | 氯霉素、甲砜霉素、氟苯尼考 | 固相萃取 | LC-MS | 内标法 | 1.11 ng/L~1.33ng/L | 4℃以下避光保存，14天 |

表3-2 其他介质中部分氯霉素类抗生素分析方法汇总表

| 序号 | 发布部门 | 标准名称及编号 | 目标物 | 前处理方法 | 分析方法 | 检出限 | 适用范围 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 国家质量监督检验检疫总局 | GB/T 18932.19-2003 蜂蜜中氯霉素残留量的测定方法 液相色谱-串联质谱法 | 氯霉素 | 固相萃取 | LC-MS | 0.10 μg/kg | 蜂蜜 |
| 2 | 农业部 | SC/T 3018-2004 水产品中氯霉素残留量的测定 气相色谱法 | 氯霉素 | 固相萃取 | GC | 0.3 μg/kg | 水产品可食部分 |
| 3 | 国家质量监督检验检疫总局,国家标准化管理委员会 | GB/T 8381.9-2005 饲料中氯霉素的测定 气相色谱法 | 氯霉素 | 液液萃取 | GC | 0.005 mg/kg | 配合饲料、添加剂预混合饲料 |
| 4 | 农业部 | 农业部781号公告-2-2006 动物源食品中氯霉素残留量的测定 高效液相色谱－串联质谱法 | 氯霉素 | 固相萃取 | LC-MS | 0.10μg/kg | 猪、鸡肝脏、肌肉、鱼和虾组织 |
| 5 | 国家质量监督检验检疫总局,国家标准化管理委员会 | GB/T 20756-2006 可食动物肌肉、肝脏和水产品中氯霉素、甲砜霉素和氟苯尼考残留量的测定 液相色谱-串联质谱法 | 氯霉素、甲砜霉素和氟苯尼考 | 液液萃取 | LC-MS | 氯霉素为0.1 μg/kg，甲砜霉素和氟苯尼考为1.0 μg/kg | 可食动物肌肉、肝脏、鱼和虾 |
| 6 | 农业部 | 农业部958号公告-13-2007 水产品中氯霉素、甲砜霉素、氟甲砜霉素残留量的测定 气相色谱法 | 氯霉素、甲砜霉素和氟苯尼考 | 固相萃取 | GC | 0.3 μg/kg～1.0 μg/kg | 水产品可食部分 |
| 7 | 国家标准化管理委员会,国家质量监督检验检疫总局 | GB/T 22338-2008 动物源性食品中氯霉素类药物残留量测定 | 氯霉素、氟甲砜霉素和甲砜霉素 | 液液萃取或固相萃取 | LC-MS或GC/MS | 测定低限：GC/MS为0.1 μg/kg～0.5 μg/kg  LC-MS为0.1 μg/kg | 水产品、畜禽产品和畜禽副产品 |
| 8 | 国家质量监督检验检疫总局,国家标准化管理委员会 | GB/T 22959-2008 河豚鱼、鳗鱼和烤鳗中氯霉素、甲砜霉素和氟苯尼考残留量的测定 液相色谱-串联质谱法 | 氯霉素、甲砜霉素和氟苯尼考 | 液液萃取 | LC-MS | 0.1 μg/kg～1.0 μg/kg | 河豚鱼、鳗鱼和烤鳗 |
| 9 | 国家标准化管理委员会,国家质量监督检验检疫总局 | GB/T 9695.32-2009 肉与肉制品 氯霉素含量的测定 | 氯霉素 | 固相萃取 | GC/MS或酶联免疫法 | GC/MS为0.2 μg/kg酶联免疫法 0.05 μg/kg | 畜禽肉 |
| 10 | 安徽省质量技术监督局 | DB34/T 1361-2011 饲料中氯霉素的测定气相色谱质谱法 | 氯霉素 | 固相萃取 | GC/MS | 0.1 μg/kg | 饲料 |
| 11 | 农业部,国家卫生和计划生育委员会 | （GB 29688-2013 ）《食品安全国家标准 牛奶中氯霉素残留量的测定 液相色谱-串联质谱法》 | 氯霉素 | 固相萃取 | LC-MS | 0.01 μg/kg | 牛奶 |
| 12 | 安徽省质量技术监督局 | DB34/T 2254-2014 水产品中氯霉素残留的检测-胶体金免疫层析法 | 氯霉素 | 液液萃取 | 胶体金免疫层析法 | 0.3 μg/kg | 鱼、甲鱼、龟肌肉组织和虾、蟹去壳、肠腺的可食用组织 |
| 13 | 农业部 | 农业部2483号公告-8-2016 饲料中氯霉素、甲砜霉素和氟苯尼考的测定 液相色谱-串联质谱法 | 氯霉素、甲砜霉素和氟苯尼考 | 固相萃取 | LC-MS | 0.3 μg/kg | 配合饲料、浓缩饲料、添加剂预混合饲料及水产饲料 |
| 14 | 山东省质量技术监督局 | DB37/T 3118-2018 禽蛋中氯霉素类药物残留量的测定 液相色谱法 | 氯霉素、甲砜霉素和氟苯尼考 | 液液萃取 | LC | 10 μg/kg | 鸡蛋、鸭蛋、鹅蛋、鹌鹑蛋 |
| 15 | 国家市场监督管理总局 | KJ 201905 水产品中氯霉素的快速检测 胶体金免疫层析法 | 氯霉素 | 固相萃取 | 胶体金免疫层析法 | 0.1 μg/kg | 水产品 |
| 16 | 浙江省农产品质量安全学会 | T/ZNZ 030-2020 水产品中氯霉素残留快检 胶体金免疫层析法 | 氯霉素 | 液液萃取 | 胶体金免疫层析法 | 0.3 μg/kg | 鱼、虾、蟹、龟鳖、贝类等水产品肌肉 |
| 17 | 农业农村部,国家卫生健康委员会,国家市场监督管理总局 | GB 31658.2-2021 食品安全国家标准 动物性食品中氯霉素残留量的测定 液相色谱－串联质谱法 | 氯霉素 | 固相萃取 | LC-MS | 0.1μg/kg | 猪、鸡肌肉、肝脏和鱼、虾可食组织 |

### 3.2.3文献资料研究

经文献调研，目前国内外对土壤抗生素的前处理方法主要采用加压流体萃取和超声波提取，分析方法主要采用液相色谱、液相色谱质谱仪、紫外分光度法。

### 3.2.3.1 前处理处理方法

（1）超声波提取

超声波提取所用设备简单，但不适用于大批量样品分析。所用的提取剂有碱性提取剂[21]、有机试剂提取剂（如乙腈[22]、甲醇[23]）、EDTA缓冲溶液（如EDTA-柠檬缓冲溶液[24]、EDTA-磷酸盐缓冲溶液[25]）和无机盐类（如硫酸镁）。样品经超声荡提取后，离心并收集上清液，净化上机。

（2）加压流体萃取

加压流体萃取是在一定的温度和压力下，反复多次的萃取，待测物萃取率高，且通过研究合适的萃取溶剂，可以有效降低基质干扰。加压流体萃取自动化程度高，适合大批量样品分析，在土壤的半挥发性有机物分析中应用较广，但所用仪器较为昂贵。在土壤抗生素的分析中，采用加压流体萃取仪进行提取的报道比较少，毛娜[26]利用快速溶剂萃取仪实现了土壤或底泥中氯霉素类药物的提取。

### 3.2.3.2 分析方法

（1）毛细管电泳法

毛细管电泳法（Capillary electrophoresis，CE）是以弹性石英毛细管为分离通道， 以高压直流电场为驱动力，依据样品中各成分之间淌度和分配行为上的不同而实现 分离的电泳分离分析方法，该方法具有高效、简便、试剂消耗量低等优点[27]。Nadhiratul-Farihin 等[28]建立了毛细管电泳法测定牛奶和酸奶中磺胺类抗生素残留；Díaz-Quiroz 等[29]采用毛细管电泳法对养殖场 废水中金霉素、土霉素、恩诺沙星和环丙沙星等4种抗生素进行检测，该方法的加 标回收率为93%~115%。但毛细管电泳法具有重现性较差等缺点[30]。

（2）免疫分析法

免疫分析法（Immunoassays，IA）是基于抗原与抗体的特异及可逆的结合反应，同时采用标记物标记抗体，放大检测信号，从而进行物质定性或定量检测的方法，包括酶联免疫吸附法（ELISA）和免疫层析法（ICA）等[31]。免疫分析法具有操作简便、灵敏度高、价格低廉且适用于大批量样品检测等优点[32]，现已被广泛应用于药物的残留检测中。例如：Lei等[33]采用免疫层析法对牛奶、鸡蛋、蜂蜜和鸡肉中恩诺沙星进行检测，该方法的加标回收率为88.9 %~108.5 %；李然等[34]采用酶联免疫吸附法检测尿液和动物组织中甲砜霉素和氟苯尼考。但酶联免疫吸附法准确度较差，在抗生素的检测中有时会出现假阳性或假阴性的结果[35]。

（3）液相色谱法

液相色谱法（Liquid chromatography，LC）具有分析速度快、分离效率高、应用 范围广等优点，常与不同的检测器结合使用，如二极管阵列检测器（DAD）、紫外 检测器（UV）和荧光检测器（FLD）等[36]。

利用液相色谱法测定抗生素是目前的普遍做法，现有的日化行业、食品行业、农业以及医药行业国标规定了多种抗生素的液相色谱测定方法。Huang 等[37]采用磁性分散固相萃取-高效液相色谱-二极管阵列法检测牛奶中氯霉素、甲砜霉素和氟苯尼考，李玉静等[38]建立了LC-UV检测环境水体中16种喹诺酮类抗生素的分析方法。该方法易操作，而且分离效果好、灵敏度高，但是选择性不好。同样地，采用液相色谱进行土壤中抗生素分析的研究比较多，采用的检测器有荧光检测器[21]、紫外检测器[21]和二极管阵列检测器[39]。但由于仪器灵敏度低，无法满足痕量测定的要求，同时 物质的结构特征难以确定，在对复杂的基质进行检测时，一般需要借助质谱，从而更加有效地分析抗生素的残留情况[40]。

（4）液相色谱-质谱法

液相色谱-质谱法（Liquid chromatography-mass spectrometry，LC-MS）将高分离能力、适用范围广的色谱技术与高灵敏度、高选择性的质谱（如飞行时间质谱、四极杆质谱、离子阱质谱等）相结合，可以测定气相色谱-串联质谱（GC-MS/MS）不适宜分析的难挥发、强极性、热不稳定的化合物，拓宽了分离检测的范围，提高了检测灵敏度，降低了检测限。尤其是超高效液相色谱与三重四级杆质谱联用（HPLC-MS-MS），能够充分发挥超高效液相色谱的高速、高分离度与三重四级杆质谱的高选择性、高灵敏度的优势，采用多反应监测扫描方式可提供特征的母离子及其子离子信息，为目标化合物的定性、定量提供了可靠依据目前在抗生素多残留分析检测方面得到了广泛应用[41]。Yu等[42]采用SPE-UPLC-MS/MS建立了测定污水处理厂进水和污泥中11种喹诺酮类抗生素的分析方法，并将该方法应用于实际样品的测定。胡钰等[43]采用UPLC-MS/MS法对土壤中氯霉素类、喹诺酮类、四环素类等7类共30种抗生素进行检测，并将该方法应用于6个农田土壤样品的分析。随着2007年，EPA 1694的颁布，HPLC-MS-MS方法已成为近年来抗生素测定的主流方法。

# 4 标准制修订的基本原则和技术路线

## 4.1 标准制修订的基本原则

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）[3]的要求制定本标准。

标准制定过程遵循以下原则：

（1）方法检出限和测定范围应能满足相关生态环境标准和生态环境管理工作的要求；

（2）标准要与其他生态环境标准相衔接；

（3）方法稳定可靠，能满足各项方法特性指标的要求，具有科学性、合理性和适用性；

（4）标准内容完整，表述准确，易于理解，便于实施。

## 4.2 方法制订的技术路线

通过查阅国内外相关文献资料，制定实验方案，确保本方法采样、前处理和测定过程所采用的试剂和仪器普遍易得、操作简便，能够满足国内实验室的条件要求。

本标准还将进一步确定检出限、测定下限、精密度和正确度等技术特性指标及质量保证和质量控制内容，并组织6家外部实验室进行方法验证。最终确定先进性、适用性、可操作性和实用性强的方法，并按照工作流程叙述，力求条理清晰、文字简洁。技术路线图如图4-1。

实验室内方法特性指标确认

检出限

测定范围（测定下限、测定上限）

准确度（精密度、正确度）

方法验证

检出限验证

精密度验证

正确度验证

质量保证与质量控制要求验证

起草方法文本和编制说明

样品采集与保存条件研究

样品前处理条件研究

环境监测分析方法制订需求分析

生态环境质量标准、生态环境风险管控标准监测需求分析

污染物控标准监测需求分析

国际公约履约监测需求分析

其他生态环境管理监测需求分析

国内外相关标准及文献调研

我国相关监测分析方法标准调研

其它国家和国际组织监测分析方法标准调研

国内外文献资料调研

方法条件试验研究

干扰试验研究

分析测试条件研究

图4-1 技术路线图

### 4.2.3标准制订的技术难点及解决途径

标准制订过程主要存在以下技术难点：

（1）金属离子的干扰；

（2）提取方式的选择；

（3）浓缩倍数的确定。

针对上述技术难点，本标准采用多组条件比对和平行样验证的方法来选择最佳的测定条件。如对于金属离子干扰，本标准考察了不同乙二胺四乙酸二钠盐对干扰的消除效果；本标准通过对比超声提取和加压流体萃取两种提取方式，同时比较不同萃取液对测定结果的影响来确定最终的提取方式。浓缩倍数的确定，可通过调节萃取液定容体积中甲醇的比例来。详细的实验结果见第 5 部分。

### 4.2.4目标物的选择依据

目前，我国颁布的生态环境质量标准和污染物排放标准均未对氯霉素类抗生素做出相关规定。本标准梳理了国家标准化管理委员会、国家质量监督检验检疫总局、农业部及省级市场监督管理局和质量技术监督局等部门机构发布的相关标准，将本方法的目标物定为氯霉素、甲砜霉素、氟本尼考。据调研，氯霉素类主要包括氯霉素、甲砜霉素、氟本尼考。甲砜霉素是为氯霉素类第二代广谱抗菌药物，氟苯尼考是氯霉素类第三代广谱抗菌药。

### 4.2.5 替代物和内标的确定依据

同位素与待测组分在样品制备、色谱分离及质谱检测的全过程中具有相似行为，受基质效应的影响也一致。由于氯霉素-*d5*和甲砜霉素-*d3*是较常见的氯霉素类的同位素化合物，二者性质很相似，保留时间和响应值都比较相近。因此，本方法参考了DB21/T 2410-2015和DB50/T 1364-2023选择氯霉素-*d5*为内标，甲砜霉素-*d3*为替代物。

# 5 方法研究报告

## 5.1 方法研究的目标

建立土壤和沉积物的分析方法标准。标准内容包括适用范围、方法原理、干扰和消除、实验材料和试剂、仪器和设备、样品采集和保存、样品制备、定性定量方法、结果表示、质量控制和质量保证等几方面的内容。方法应既适应当前生态环境保护工作需要，又满足当前实验室仪器设备要求。

### 5.1.1 方法标准适用范围

本标准适用于土壤和沉积物中氯霉素、甲砜霉素、氟本尼考3种化合物的测定。

### 5.1.2 本标准拟达到的特性指标

（1）方法检出限要求：目前没有土壤和沉积物中氯霉素类抗生素的管控要求，通过文献调研发现氯霉素类抗生素在土壤和沉积物的残留为零点几微克每千克到几十微克每千克，因此本标准的方法检出限需达到零点几微克每千克，才能达到定量分析的需求。通过对目前我国现有液相色谱三重四极杆质谱联用仪装备情况初步调研，发现一部分国家级及省级监测实验室配备的仍是比较老的液相色谱三重四极杆质谱联用仪（LCMSMS），如安捷伦公司的LCMSMS/6410型号、岛津公司的LCMSMS/8040型号、沃特世公司的LCMSMS/Quattro Premier型号，这些仪器的灵敏度低于新一代热源型LCMSMS。因此，本方法检出限根据国内一般通用LCMSMS仪器水平制定，检出限能达到零点几微克每千克，基本满足绝大部分环境土壤和沉积物样品的检测需求。各实验室根据具体仪器装备情况，可使用更灵敏的仪器获得更低检出限。

（2）精密度要求：3 种浓度水平的平行样品测试结果（大于等于 6 次）相对标准偏差应小于 20%。

（3）正确度要求：3 种浓度水平的实际样品加标测试结果，加标回收率应在 40%～150%之间。

## 5.2 方法原理

土壤和沉积物中的氯霉素类抗生素经甲醇-柠檬酸盐缓冲溶液提取，固相萃取柱净化、浓缩定容，用液相色谱-三重四极杆质谱测定。根据保留时间、特征离子丰度比定性，内标法定量。

## 5.3 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂，实验用水为不含目标化合物的蒸馏水或通过纯水设备制备。

5.3.1 甲醇（CH3OH）：色谱纯。

5.3.2 乙酸铵（NH4CH3COOH）：优级纯。

5.3.3 柠檬酸一水合物（C6H8O7·H2O）。

5.3.4 柠檬酸钠二水合物（C6H5Na3O7·2H2O)。

5.3.5 乙二胺四乙酸二钠（Na2EDTA）。

5.3.6 柠檬酸溶液：0.1mol/L。

称量21.01g的柠檬酸一水合物（5.3.3），用水稀释至1L。

5.3.7 柠檬酸钠溶液：0.1mol/L。

称量29.41g的柠檬酸钠二水合物（5.3.4），用水定容至1L。

5.3.8 柠檬酸-柠檬酸钠缓冲溶液。

量取82mL的0.1mol/L柠檬酸溶液（5.3.6）和118mL的0.1mol/L柠檬酸钠溶液（5.3.7），混合，即可得pH=5.0的柠檬酸-柠檬酸钠的缓冲溶液

5.3.9 甲醇-柠檬酸盐缓冲溶液。

量取100 mL甲醇（5.3.1）和100 mL柠檬酸-柠檬酸钠缓冲溶液（5.3.8）混匀。

5.3.10 乙酸铵溶液。

称取0.385g乙酸铵（5.3.2），溶于1L水中，混匀。

5.3.11 氯霉素类抗生素标准贮备液：ρ=100.0 mg/L。

可直接购买市售有证标准溶液，3种氯霉素类抗生素，溶剂为甲醇，贮存液参照产品说明书保存。

5.3.12 氯霉素类抗生素标准使用液：ρ=1.00 mg/L。

移取适量抗生素标准贮备液（5.3.11），用甲醇配制成各目标化合物质量浓度均为1.00 mg/L的标准使用液，于-18℃以下冷冻、密封、避光保存90d。

5.3.13 替代物标准贮备液：ρ=100.0 mg/L。

替代物为甲砜霉素-d3，亦可选用其他性质相近的同位素物质作内标。可直接购买市售有证标准溶液，溶剂为甲醇，贮备液参照产品说明书保存。

5.3.14 替代物标准使用液：ρ=1.00 mg/L。

移取适量替代物标准贮备液（5.13），用甲醇配制成各目标化合物质量浓度均为1.00 mg/L的替代物使用液I，于-18℃以下冷冻、密封、避光保存90d。

5.3.15 内标贮备液：ρ=100 mg/L。

内标物为氯霉素-d5，亦可选用其他性质相近的同位素物质作内标。可直接购买市售有证标准溶液，溶剂为甲醇，贮备液参照产品说明书保存。

5.3.16 内标使用液：ρ= 1.00 mg/L。

移取适量内标贮备液（5.15），用甲醇稀释，于-18℃以下冷冻、密封、避光保存90d。

5.3.17 硅藻土：粒径250 μm~850 μm。（20目~60目）

使用前应在马弗炉中450℃灼烧4 h，冷却至室温后置于具塞磨口玻璃瓶中密封，于干燥器内保存。

5.3.18 石英砂：粒径 150 μm～250 µm（100 目～60 目）

使用前在马弗炉中450℃灼烧4 h，冷却至室温后置于具塞磨口玻璃瓶中密封，于干燥器内保存。

5.3.19 固相萃取柱：填料为二乙烯苯和N-乙烯基吡咯烷酮共聚物，规格为500 mg/6 mL，或其他等效固相萃取柱。

5.3.20 针头式过滤器：孔径为0.22 μm，聚四氟乙烯、聚醚砜或其他等效材质滤膜。

5.3.21 氮气：纯度≥99.99%。

5.3.22 氩气：纯度≥99.999%。

## 5.4 仪器和设备

5.4.1 采样瓶：棕色，具有聚四氟乙烯衬垫磨口玻璃瓶。

5.4.2 液相色谱-三重四极杆质谱仪：配有电喷雾离子源（ESI），具备流动相梯度洗脱和质谱多反应监测功能。

5.4.3 色谱柱：填料粒径为1.7 μm，柱长为100 mm，内径为2.1 mm的C18液相色谱柱，或其他等效固相萃取柱或膜。

5.4.4 萃取池：34 mL或更大其它合适的容量。

5.4.5 冷冻干燥仪。

5.4.6 提取装置：加压流体萃取仪等性能相当的设备。

5.4.7 浓缩装置：旋转蒸发仪、氮吹仪或其他同等性能的设备。

5.4.8 固相萃取装置：自动或手动，流速可调节。

5.4.9 进样瓶：棕色玻璃瓶，2 mL。

5.4.10 样品筛：不锈钢材质，孔径为 250 μm（60 目）。

5.4.11 一般实验室常用仪器和设备。

## 5.5.样品采集和保存

### 5.5.1. 样品的采集

参照《土壤环境监测技术规范》（HJ/T166-2004）的相关规定进行样品的采集。保存在事先清洗洁净的磨口棕色玻璃瓶中。运输过程中应密封避光、冷藏保存，尽快运回实验室进行分析。

### 5.5.2 标准溶液的保存

DB50/T 1364—2023中，目标物为1.00 mg/L的保存条件为-10℃以下冷冻，避光保存不超过7天。为延长标液的保存时间并结合日常监测工作所需，本标准研究了1.00 mg/L的目标物和替代物标准溶液在-20℃冷冻、密封、避光保存14 d、30 d、60 d、90 d的回收率。测试结果如表5-1所示，保存期限为14 d、30 d、60 d、90 d时，各目标物和替代物的回收率变化不大。因此，本方法规定目标物和替代物1.00 mg/L使用液的保存期限均为90 d，保存条件为-18℃以下密封、避光保存。

由于内标物氯霉素-*d*5的结构和性质与氯霉素相近，建议其保存方式和保存期限与目标物和替代物一致。

表5-1 标准使用液（1.00 mg/L）在不同保存时间下的回收率（%）

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 目标物 | 30 d | 60 d | 90 d |
| 氯霉素 | 99.0 | 93.5 | 103 |
| 氟苯尼考 | 107 | 95.9 | 104 |
| 甲砜霉素 | 104 | 105 | 99.5 |
| 甲砜霉素-d3 | 91.4 | 100 | 98.5 |

### 5.5.3样品的保存

样品中氯霉素类抗生素的保存时间试验过程为：分别向土壤及沉积物鲜样中加入一定量氯霉素类抗生素标准溶液，使土壤及沉积物样品中氯霉素类抗生素浓度均为5.00 μg/kg，混匀后4℃冷藏、密封、避光保存，分别在其保存时间为0 d、1 d、2 d、4 d、7 d、10d、14 d时，取样品进行分析，土壤样品中目标物浓度不同时间测试结果见图5-1，沉积物样品中目标物浓度不同时间测试结果见图5-2。

由图5-1，5-2可见，当保存至第10 d时，土壤样品中甲砜霉素加标回收率低于70%，沉积物样品中甲砜霉素加标回收率低于70%。故建议样品采集完成后，在4 ℃以下冷藏、密封、避光保存，7 d内完成萃取。



图5-1 土壤样品中目标物不同时间保存结果

图5-2 沉积物样品中目标物不同时间保存结果

### 5.5.4 实际样品萃取液的保存

EPA 1694-2007建议萃取液在-10℃以下冷冻、避光保存，40 d内完成分析；HJ 1399-2024

建议萃取液在-18 ℃以下冷冻、避光保存，20 d内完成分析；HJ 1398-2024建议萃取液在4℃冷藏、避光保存，30 d内完成分析。本方法对5.5.3中制备的试样进行了保存时间的验证。，对萃取液采用-20℃以下冷冻、避光保存，开展了萃取液的保存实验。

由图5-3、图5-4可知，当保存至15 d时，土壤和沉积物样品萃取液中各目标物的回收率在81.2%~109%之间，当保存至20 d时，土壤和沉积物样品萃取液中甲砜霉素和甲砜霉素-d3的回收率降至72.5%~79.0%，存至30 d时，各目标化合物的回收率在64.1%~75.2%之间，因此建议萃取液应-18℃以下冷冻、密封、避光保存保存，15 d内完成上机测定。



图5-3 土壤样品萃取液保存实验



图5-4 沉积物样品萃取液保存实验

## 5.6 样品的制备

样品采集后一般可以分析鲜样，也可以对样品进行干燥后再进行分析。鲜样分析时，样品取样代表性问题一直未得到有效解决。干样分析时，样品经过研磨、均质、过筛，样品均一性较好，能有效解决取样代表性问题。本标准取样量拟定为1 g，取样量较低，考虑到样品取样代表性，本标准规定分析干样。

本标准规定样品选择自然阴干与冷冻干燥两种方式进行样品干燥处理，样品干燥后，需研磨、均质、过60目（0.25 mm）筛（不锈钢材质），密封、避光保存。

## 5.7 水分的测定

土壤样品干物质含量的测定按照HJ 613执行，沉积物样品含水率的测定按照GB 17378.5执行。

## 5.8 试样制备

## 5.8.1 样品萃取

## 5.8.1.1 萃取方式和萃取溶剂的选择

国内外方法中，对土壤和沉积物中抗生素的萃取，主要使用加压流体萃取、超声辅助萃取两种种萃取方法。

本标准向土壤样品中加入一定量氯霉素类抗生素，使土壤样品中氯霉素类抗生素的浓度均为5.0 μg/kg，对比超声振荡提取方式下、不同提取液条件下的加标回收率情况。萃取液有以下几种：甲醇乙酸：甲醇+1%的乙酸（7:3，V/V）；乙腈甲酸：乙腈+2%甲酸溶液（1:1）；0.1 mol·L-1氢氧化钠溶液；ETDA混合溶液：EDTA-McIlvaine缓冲溶液+乙腈（1:1）[2]，试验结果如图5-5所示。

本标准向土壤样品中加入一定量氯霉素类抗生素，使土壤样品中氯霉素类抗生素的浓度均为5.0 μg/kg，对比加压流体萃取方式下、不同提取液条件下的加标回收率情况。萃取液有以下几种：甲醇；甲醇-柠檬酸盐缓冲溶液：甲醇：0.1mol/L柠檬酸：0.10.1mol/L柠檬酸钠（5:2：3，V/V/V）；甲醇+ 乙腈（2:1，V/V）；甲醇+ 丙酮（1:1，V/V）；试验结果如图5-6所示。

从图5-5、5-6可以得出，超声振荡提取时，0.1 mol·L-1 氢氧化钠溶液提取效率相对较高，回收率在64.3 %~78.6 %之间，而其他三种萃取液回收率基本都低于60.0 %；加压流体萃取时，4种溶剂提取，目标物都有较好的回收率，其中，甲醇-柠檬酸缓冲溶液萃取时目标物回收率最高，目标物和替代物的加标回收率在79.2 %~98.5 %。且与超声振荡提取法相比，加压流体萃取更简单快速，目标物回收率更高，因此，本标准选择加压流体萃取，并以甲醇-柠檬酸缓冲溶液作提取溶剂。

图5-5 不同萃取液超声振荡提取土样中各目标化合物和替代物的平均回收率

### 图5-6 不同萃取液ASE提取土样中各目标化合物和替代物的加标回收率

### 5.8.1.2 取样量的选择

本标准选择1g、2g、5g、10g土壤样品，使用加压流体萃取方式提取目标物，由于萃取液中含有50%的水，当土壤样品量为2g时就出现了板结现象，因为本标准选择样品量为1g。

### 5.8.1.3 干扰实验

土壤基质复杂，可能会干扰测定结果。编制组调研发现HJ 1398-2024[44]中指出水体中金属离子与抗生素共存时，可能发生络合反应生成抗生素-金属离子络合物，导致测定结果偏低，降低提取效率。土壤中金属元素含量较高，可能对氯霉素类抗生素的测定造成干扰，因此本方法以重庆某地区土壤样品为例进行干扰实验。具体实验如下：取1g土壤样品，每份样品中氯霉素类抗生素加标量均为10 μg/kg，考察土壤样品中金属元素对加标回收率的影响。由表5-2可知，两个土壤样品的加标回收率均大于70%，说明本实验中金属对氯霉素类抗生素的测定不造成干扰。这可能是因为土壤中金属元素主要以交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机物结合态和残渣态6种形式[45]存在，而金属元素只有在离子状态下才能络合抗生素。本实验中萃取液为50%甲醇水溶液，不具备将土壤中金属元素转换为金属离子的能力，因此土壤中金属元素对氯霉素类抗生素的测定不造成干扰。

表 5-2 对于样品富集回收率的影响（%）

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 化合物 | 样品1 | 样品2 |
| 1 | 氯霉素 | 71.0 | 74.5 |
| 2 | 甲砜霉素 | 73.2 | 79.7 |
| 3 | 氟苯尼考 | 72.3 | 78.5 |

### 5.8.1.4 萃取条件测选择

（1） 萃取温度的选择

向土壤样品中加入一定量氯霉素类抗生素，使土壤样品中氯霉素类抗生素的浓度均为10.0 μg/kg。采用甲醇-柠檬酸缓冲溶液为萃取液，固定其他提取条件，研究萃取温度对土壤中氯霉素类抗生素提取回收率的影响，结果如图5-7所示。结果表明，60 ℃萃取时目标物和替代物回收率最高，加标回收率相对标准偏差较小，目标物和替代物的平均回收率98.0%~106 %。其他温度下萃取时，目标物和替代物的加标回收率在68.0 %~96.5 %。因此，选择萃取温度为60 ℃。

图5-7 不同萃取温度下各目标化合物和替代物的平均回收率

1. 萃取时间的选择

向土壤样品中加入一定量氯霉素类抗生素，使土壤样品中氯霉素类抗生素的浓度均为10.0 μg/kg。采用甲醇-柠檬酸缓冲溶液为萃取液，萃取温度为60 ℃，固定其他提取条件，研究萃取时间对土壤中氯霉素类抗生素提取回收率的影响，结果如图5-8所示。结果表明，萃取15 min时目标物和替代物的加标回收率在83.0 %~90.5 %。萃取20 min时，加标回收率86.1 %~91.2 %，略高于15min加标回收率。萃取15min能满足分析需求，且从时间成本来说，选择萃取为15 min最为合适。

### 图5-8 不同萃取时间下各目标化合物和替代物的加标回收率

（3） 萃取次数的选择

向土壤样品中加入一定量氯霉素类抗生素，使土壤样品中氯霉素类抗生素的浓度均为10.0 μg/kg。采用甲醇-柠檬酸为萃取液，萃取温度为60 ℃，萃取时间为15 min，固定其他提取条件，研究萃取次数对土壤中磺胺类抗生素提取回收率的影响，结果如图5-9所示。结果表明，萃取两次时，目标物和替代物的平均回收率在83.5% ~ 97.1%，萃取三次时，目标物和替代物的平均回收率在95.4% ~ 99.7%。与萃取两次时，差距不大，因此，为了提高实验效率，选择萃取两次。

图5-9 不同萃取次数下各目标化合物和替代物的加标回收率

### 5.8.2 样品净化

### 5.8.2.1固相萃取柱的选择

目前常用的固相萃取小柱有C18柱，HLB柱、[弱阴离子](https://www.baidu.com/link?url=uHlOQDexHVXOT-nMMMH3HaxoSKgFDo8ltHhcLHYAnmob4bgFwoFUjgn4QrXQpOuOWS-W-H9GE3p_4X5uvlkBlLblpB7HRGM8MF9itZieEVq&wd=&eqid=a880a236004a3ba10000000365d999f3" \t "https://www.baidu.com/_blank)柱（WAX）和弱阳离子柱(WCX)。由于弱阳离子柱适用于富集带正电荷的离子，因此本标准对C18小柱、HLB柱和WAX柱进行了对比。试验过程如下：量取甲醇水溶液（V/V，5/95）500 ml，向甲醇水溶液（V/V，5/95）中添加50 ng氯霉素标准溶液和替代物，混匀后使用C18、HLB、WAX萃取柱净化，收集10mL洗脱液上机，测定结果如图5-10所示。由图5-10可知，WAX柱净化后加标回收率明显降低，且C18柱和WAX柱对土壤加标的回收率相对标准偏差较大，因此课题组最终选择HLB小柱。

图5-10 不同固相萃取柱对目标化合物和替代物回收率的影响

### 5.8.2.2 萃取液稀释比例的确定

土壤和沉积物样品使用甲醇-柠檬酸盐缓冲溶液（*V*/*V*，1/1）萃取后，萃取液需进一步使用HLB柱富集净化。此时，萃取液中甲醇占比约50 %（甲醇/水，*V*/*V*），甲醇的占比可能会影响HLB柱的富集效率，故本标准研究了甲醇占比分别为4 %、6 %、10 %、15 %时，HLB柱的富集效率。具体测试过程为，量取30mL甲醇分别用水定容至750mL、500mL、300mL、200mL配制4 %（甲醇/水，*V*/*V*）、6 %（甲醇/水，*V*/*V*）、10 %（甲醇/水，*V*/*V*）、15 %（甲醇/水，*V*/*V*）甲醇水溶液，向溶液中分别添加100 ng氯霉素类抗生素标准溶液和替代物，混匀后使用HLB萃取柱净化，收集10mL洗脱液上机测试，测试结果详见表5-3。当萃取液中甲醇占比在10%～15%范围内时，氯霉素类抗生素及替代物的加标回收率均低于66%。当萃取液中甲醇占比例≤6%时，氯霉素类抗生素及替代物的加标回收率均高于79 %。因不同样品基质以及不同品牌、不同批次净化柱间存在的差异可能会影响净化柱富集效率，为尽可能避免有机相比例的增加造成净化柱富集效率降低。综合考虑，本标准规定样品富集净化时，萃取液中甲醇浓度应≤6%。考虑到萃取液定容体积越大，固相萃取需要的时间就越长，故本标准规定，样品净化前，用水将萃取液定容至500mL。

表5-3 萃取液中甲醇比例对加标回收率的影响

| 萃取液中甲醇占比（甲醇/水，*V*/*V*）（%） | 氯霉素（%） | 氟苯苯尼（%） | 甲砜霉素（%） | 甲砜霉素-*d*3（%） |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 4 | 85 | 88.4 | 82.3 | 82.4 |
| 6 | 79.4 | 81.1 | 81.8 | 81.3 |
| 10 | 58.0 | 65.1 | 47.9 | 47.1 |
| 15 | 48 | 53.6 | 43.0 | 41.7 |

### 5.8.2.3穿透实验

本标准通过穿透实验考察了500 mg/6 ml规格HLB固相萃取柱的样品保留情况。取500mL土壤样品萃取液，分别加入200ng、1000ng氯霉素类抗生素标准溶液和替代物，用500 mg/6 ml规格的HLB固相萃取柱进行富集，收集10mL洗脱液上机测试，测试结果如表5-4所示。当目标物含量在200ng~1000ng范围内时，加标回收率为83.1 %~97.8 %，此时10mL洗脱液中对应目标物浓度为20 μg/L~100 μg/L，涵盖了标准曲线的最高点浓度，说明500 mg/6 ml的HLB固相萃取柱对。

表5-4 不同浓度样品穿透实验加标回收率

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 目标物 | 200 ng | 100ng |
| 1 | 氯霉素 | 97.8 | 84.7 |
| 2 | 氟苯尼考 | 95.3 | 86.6 |
| 3 | 甲砜霉素 | 97.8 | 88.5 |
| 4 | 甲砜霉素-d3 | 86 | 83.1 |

### 5.8.2.4上样速度的选择

一般来说，上样流速越慢，回收率越高，但样品预处理时间相对延长；而上样流速过快，固相萃取柱中的吸附填料对目标化合物吸附往往不充分，回收率偏低。为确定最佳的上样流速，本标准对比了HJ 1399-2024、HJ 1398-2024和DB50/T 1364-2023，取500mL土壤样品萃取液，向溶液中添加100 ng氯霉素类抗生素标准溶液和替代物，以4 ml/min、8ml/min 、10 ml/min和15 ml/min 4个不同流速上样，收集10mL洗脱液上机测试，考察上样速度对回收率的影响。如图5-11所示，各目标化合物和替代物的加标回收收率差异不大，考虑到目标物在固相萃取柱上的充分保留和时间成本，故本标准将上样速度定为8 ml/min~10 ml/min。



图5-11 不同上样速度对目标化合物和替代物回收率的影响

### 5.8.2.5淋洗液种类

本标准参考现有的研究数据[15,16]，取500mL土壤样品萃取液，向溶液中添加100 ng氯霉素类抗生素标准溶液和替代物，以10 ml不同体积比的甲醇-水溶液（纯水、5 %甲醇-水、15 %甲醇-水、20 %甲醇-水）作为淋洗溶，收集10mL洗脱液上机测试，考察不同淋洗液对回收率的影响。如图5-12所示，各淋洗液对实际样品的加标回收率影响不大，但20 %甲醇-水作为淋洗液时，各实际样品的回收率相对标准偏差较大，所有淋洗液均未检出目标化合物及替代物。因此，本标准选择了以纯水为淋洗液。

图5-12 不同淋洗液对目标化合物和替代物回收率的影响

### 5.8.2.6 洗脱液种类

本标准参考现有的研究数据[18、19]以及DB65/T 3951-2016 DB50/T 1364-2023，取500mL土壤样品萃取液，向溶液中添加100 ng氯霉素类抗生素标准溶液和替代物，以10 ml 0.01 %甲酸-甲醇、5 %氨水-甲醇和纯甲醇作为洗脱液，收集10mL洗脱液上机测试，考察不同洗脱液对回收率的影响。如图5-13所示，0.01 %甲酸-甲醇和5 %氨水-甲醇为洗脱液时，部分化合物加标回收率相对标准偏差较大，而以纯甲醇为洗脱液时，加标回收率及其偏差均较优，因此本标准最终选择以纯甲醇为洗脱液。

图5-13 不同洗脱液对目标化合物和替代物回收率的影响

### 5.8.2.6 洗脱液体积

取500mL土壤样品萃取液，向溶液中添加100 ng氯霉素类抗生素标准溶液和替代物，以5mL、8mL、10mL、12mL甲醇作为洗脱液，收集洗脱液上机测试，考察不同洗脱液对回收率的影响。结果表明4种不同体积甲醇进行洗脱，目标物和替代物回收率均大于80%。在处理实际样品时，为确保各目标物的回收率满足测试需求，将洗脱溶剂体积调定为 10 ml。

### 5.8.2.7 样品介质的选择

本标准用50%甲醇-水溶液和纯甲醇配制了10 μg/L空白加标样品，进样量为2μl、5μl和10 μl，上机分析。当进样量为5μl和10 μl时，采用50%甲醇-水溶液和纯甲醇配制的样品，都出峰了较大的溶剂峰。当进样量为2μl时，50%甲醇-水溶液和纯甲醇的峰型相差不大，结合实际操作的简便性，本标准采用纯甲醇为样品的介质，进样量为2μl。

### 5.8.2.8滤膜的选择

微孔滤膜可用于色谱分析中流动相及样品的过滤，对保护色谱柱及输液泵管系统和进样阀等不被污染具有良好的作用。由于样品中目标物的亲/疏水性，溶解度以及赋存浓度等具有较大差别，并且不同材质微孔滤膜对目标物的吸附能力也存在较大差异，在采用微孔滤膜过滤过程中有可能会不同程度的降低目标物浓度，从而影响测定的准确度。

为选取最佳材质的滤膜，本标准选择了4种不同材质（聚醚砜、聚四氟乙烯、聚丙烯滤膜和尼龙），孔径均为0.22 μm的滤膜分别对甲醇介质的空白加标样品进行过滤，3种氯霉素类抗生素及甲砜霉素-d3的平均回收率见图5-14。

从图3-2可知，4种滤膜对3种目标物和替代物的回收率在94%~112%，影响不大。因此，本方法规定可选择孔径为0.22 μm的聚醚砜、聚四氟乙烯、聚丙烯滤膜或尼龙滤膜都可行。

图5-14 滤膜材质对目标化合物和替代物回收率的影响

### 5.8.2.9 空白试样制备

用1g石英砂代替样品，按照与试样制备相同步骤制备空白试样。

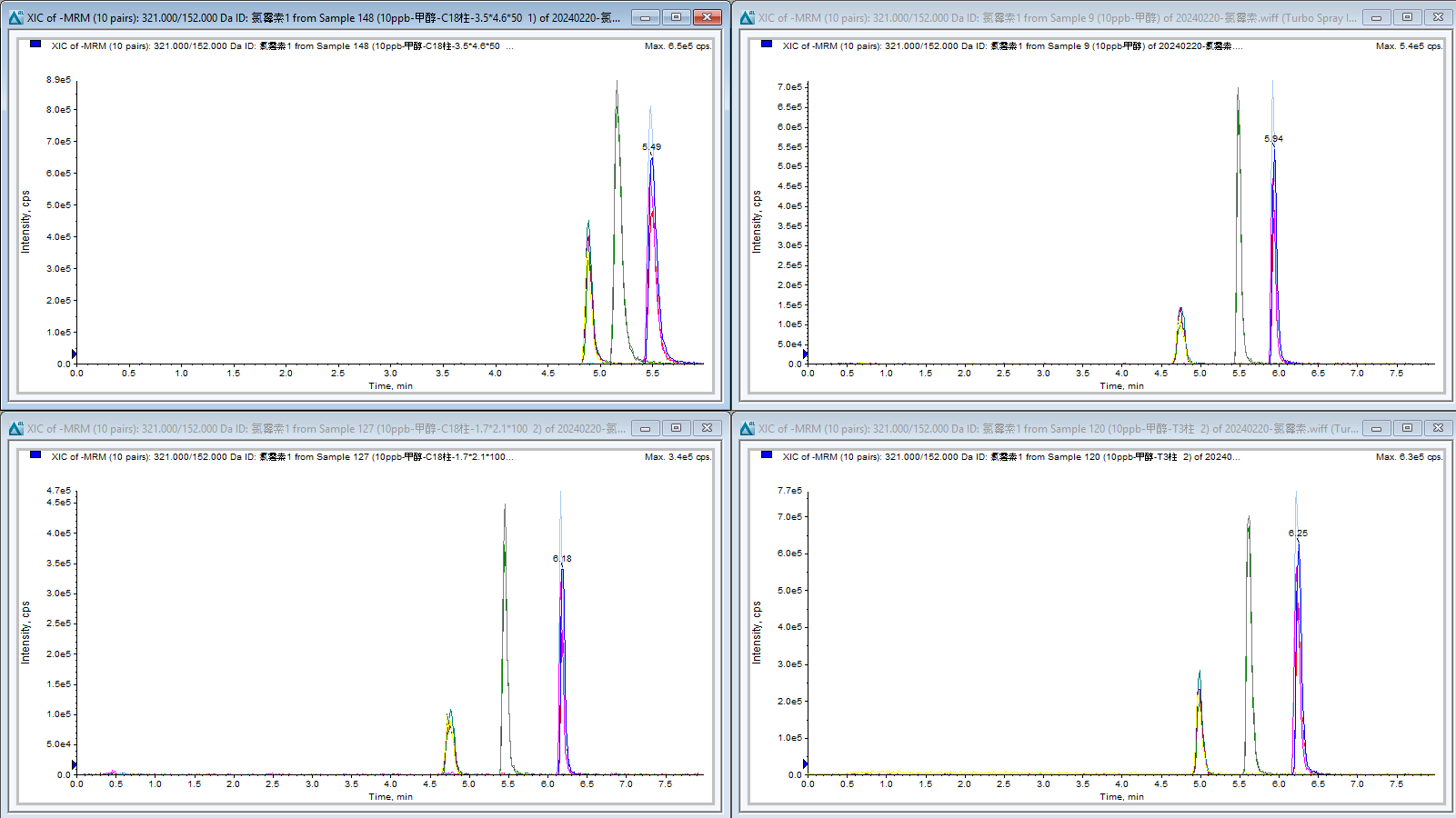
## 5.9分析步骤

### 5.9.1 仪器参考条件

### 5.9.1.1 色谱条件

（1）色谱柱的选择

分离抗生素最常用的色谱柱是C18反相色谱柱。本标准对比2种不同粒径（3.5 μm和1.7 μm）的C18柱、F5柱，T3柱。如图5-15所示，几种色谱柱对各目标物和替代物的峰型、强度和分离度影响不大，上述色谱柱均可使用。

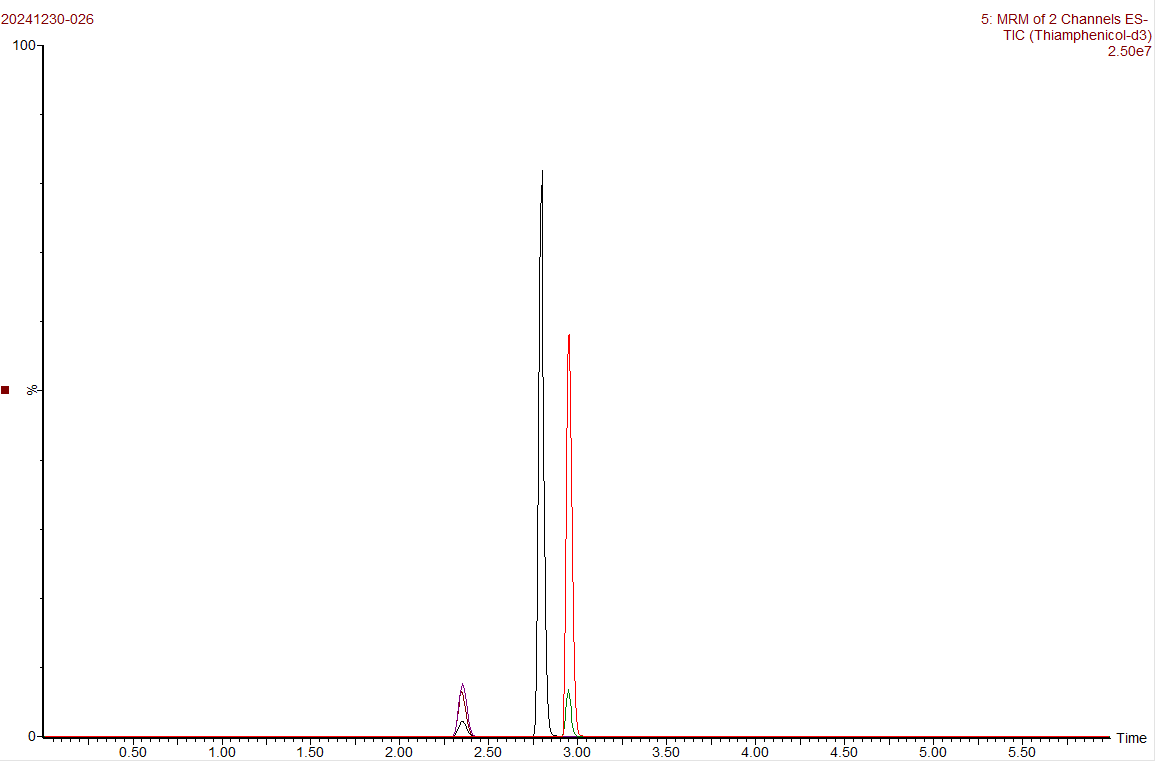
图5-15 不同色谱柱上各目标化合物和替代物的色谱图（10 μg/L）

（2）梯度洗脱的优化

参考DB50/T 1364—2023,，采用5 mmol/L乙酸铵溶液和甲醇为流动相。为保证在较短时间内检出所测组分，本标准在确定色谱柱、流动相后，调节有机相的初始比例，发现初始比例中有机相占比越高，峰越宽，溶剂效应越强。因此将初始比例中有机相占比定为10%。再进一步对流动相梯度洗脱进行了优化，最终的梯度洗脱程序如表5-5所示，各目标化合物、内标及替代物总离子流图如图5-15所示，内标浓度：10 μg/L，目标物和替代物浓度：50 μg/L。

表5-5 梯度洗脱程序

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 时间/min | 流动相 A/% | 流动相 B/% |
| 0 | 90 | 10 |
| 1.00 | 90 | 10 |
| 3.00 | 20 | 80 |
| 5.00 | 20 | 80 |
| 5.10 | 90 | 10 |
| 6.00 | 90 | 10 |



1、2

3

4

5

1—— 甲砜霉素；2——甲砜霉素-d3(替代物）；3——氟苯尼考；4——氯霉素；5——氯霉素-d5(内标）。

图5-15 各目标化合物、替代物及内标物的总离子流图

### 5.9.1.2. 质谱条件

对质谱仪进行多种参数优化的目的是提高分析方法的灵敏度。本标准配制浓度为 100 μg/L的3种氯霉素类抗生素、替代物及内标混合液，采用注射泵以10 μL/min流速连续进样，对质谱条件进行优化，包括母离子、子离子、碰撞电压及其他质谱参数（不同厂家的参数不同）等。

各组分仅在负离子扫描模式下有响应。选定[M－H]－为母离子，进行二级质谱扫描，寻找子离子碎片，然后选择响应较高的2个子离子分别作为定性子离子和定量子离子，并优化其相应的碰撞能量，以多反应监测（MRM）模式分析，建立质谱方法。具体条件见表5-6，其他仪器条件如下：

a）离子化电压：-4500 V

b）离子源温度：400 ℃

c）雾化气压力：3.45×105 Pa

d）辅助加热气压力：3.45×105 Pa

e）气帘气压力：2.41×105 Pa

表5-6 目标化合物、替代物及内标物的多反应监测条件

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 化合物名称 | 母离子 | 子离子 | 锥孔电压（V） | 碰撞电压（V） | 定量内标 |
| 1 | 氯霉素 | 321.0 | 152.0 | －60 | －24 | 氯霉素-d5 |
| 257.2 | －17 |
| 2 | 氟苯尼考 | 356.0 | 185.0 | －60 | －26 | 氯霉素-d5 |
| 336.2 | －12 |
| 3 | 甲砜霉素 | 354.0 | 185.0 | －50 | －29 | 氯霉素-d5 |
| 290.1 | －18 |
| 4 | 甲砜霉素-d3 | 357.0 | 188.0 | －60 | －27 | 氯霉素-d5 |
| 293.1 | －17 |
| 5 | 氯霉素-d5 | 326.0 | 157.1 | －40 | －24 |  |
| 262.0 | －17 |

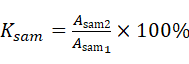
\*为定量子离子

5.9.2 校准

分别移取适量的氯霉素类抗生素标准使用液、替代物使用液，于进样瓶中，用甲醇配制不少于5个浓度点的标准系列，目标化合物和替代物的质量浓度分别为1.0 µg/L、2.0 µg/L、5.0 µg/L、10.0 µg/L、20.0 µg/L、50.0 µg/L、和100 µg/L（此为参考浓度）。1mL标准系列中加入10µL内标使用液（5.16），混匀，待测。

以标准系列溶液中目标化合物物的质量浓度为横坐标，以其对应峰面积与内标物峰面积的比值和内标物浓度的乘积为纵坐标，建立标准曲线。参照仪器条件，由低浓度到高浓度依次对标准系列溶液进行测定。以标准系列溶液中目标物的质量浓度为横坐标，目标物的峰面积（或峰高）与内标物的峰面积（或峰高）的 比值和内标物浓度的乘积为纵坐标，建立最小二乘法标准曲线。或者按照公式（1）和公式（2）计算目标物的平均相对响应因子

 （1）

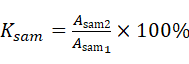


式中：

|  |  |
| --- | --- |
|  | ——标准系列中第*j*点目标化合物*i*的相对响应因子； |
|  | ——标准系列中第*j*点目标化合物*i*定量离子的峰面积； |
|  | ——标准系列中第*j*点目标化合物*i*相对应的内标物定量离子的峰面积； |
|  | ——标准系列中第*j*点目标化合物*i对应*内标物的质量浓度，µg/L； |
|  | ——标准系列中第*j*点目标化合物*i*的质量浓度，µg/L。 |

标准系列中目标化合物*i*的平均相对响应因子（），按照公式（2）计算。

 （2）



式中：

|  |  |
| --- | --- |
|  | ——标准系列中目标化合物i的平均相对响应因子； |
|  | ——标准系列中第j点目标化合物i的相对响应因子； |
|  | ——标准系列点数。 |

5.9.3 试样的测定

自动进样器取2μl试样，按照与绘制工作曲线相同的仪器参考分析条件进行测定。若样品中待测物质浓度超出校准曲线范围，需稀释后重新测定。

5.9.4 空白试验

空白样品目标物含量应低于方法检出限。

## 5.10 结果计算与表示

5.10.1 结果计算与表示

5.10.1.1 定性分析

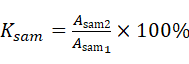
根据保留时间与离子对丰度比例定性分析。在相同的实验条件下，试样中目标化合物的保留时间与标准溶液中该目标化合物的保留时间比较，相差±0.2 min以内；样品中各目标化合物定性离子的相对丰度（）与浓度接近的标准溶液中对应的定性离子相对丰度（）进行比较，所得偏差在表5-7规定的最大允许偏差范围内，则可判定样品中存在该目标化合物。和分别按照公式（3）和公式（4）计算。

 （3）

式中：

|  |  |
| --- | --- |
|  | ——试样中目标化合物i定性离子的相对丰度，%； |
|  | ——试样中目标化合物i定性离子的响应值； |
|  | ——试样中目标化合物i定量离子的响应值。 |

 （4）



式中：

|  |  |
| --- | --- |
|  | ——标准溶液中目标化合物i定性离子的相对丰度，%； |
|  | ——标准溶液中目标化合物i定性离子的响应值； |
|  | ——标准溶液中目标化合物i定量离子的响应值。 |

表5-7 相对离子丰度的最大允许偏差

|  |  |
| --- | --- |
| （%） | 最大允许偏差（%） |
| ＞50 | ±20 |
| 20＜≤50 | ±25 |
| 10＜≤20 | ±30 |
| ≤10 | ±50 |

5.10.1.2 定量分析

（1） 平均相对响应因子法

土壤样品中目标化合物i的质量浓度按照公式（5）计算：

（5）



式中：

|  |  |
| --- | --- |
|  | ——样品中目标化合物i的含量，μg/kg； |
|  | ——样品中目标化合物i定量离子的峰面积； |
|  | ——内标物的质量浓度，µg/L； |
|  | ——试样定容的体积，ml； |
|  | ——试样称样量，g； |
|  | ——试样干物质含量，%； |
|  | ——内标物定量离子的峰面积； |
|  | ——目标化合物i的平均相对响应因子； |
|  | ——稀释倍数。 |

沉积物样品中目标化合物i的质量浓度按照公式（6）计算：

（6）



式中：

|  |  |
| --- | --- |
|  | ——样品中目标化合物i的含量，μg/kg； |
|  | ——样品中目标化合物i定量离子的峰面积； |
|  | ——内标物的质量浓度，µg/L； |
|  | ——试样定容的体积，ml； |
|  | ——试样称样量，g； |
|  | ——试样含水率，%； |
|  | ——内标物定量离子的峰面积； |
|  | ——目标化合物i的平均相对响应因子； |
|  | ——稀释倍数。 |

（2） 最小二乘法

土壤样品中目标化合物i的质量浓度按照公式（7）计算：

（7）



式中：

|  |  |
| --- | --- |
|  | ——样品中目标化合物i的含量，μg/kg； |
|  | ——试样中目标化合物i的质量浓度，μg/L； |
|  | ——试样定容的体积，ml； |
|  | ——试样称样量，g； |
|  | ——试样干物质含量，%； |
|  | ——稀释倍数。 |

沉积物样品中的目标化合物含量i的质量浓度按照公式（8）进行计算：

 （8）



式中：

|  |  |
| --- | --- |
|  | ——样品中目标化合物i的含量，μg/kg； |
|  | ——试样中目标化合物i的质量浓度，μg/L； |
|  | ——试样定容的体积，ml； |
|  | ——试样称样量，g； |
|  | ——试样含水率，%； |
|  | ——稀释倍数。 |

5.10.2 结果表示

测定结果小数点后位数的保留与方法检出限一致，最多保留3位有效数字。

## 5.11 方法特性参数

## 5.11.1 方法检出限和测定下限

取 1.0 g 石英砂作为空白样品，加入3种氯霉素类抗生素2.0 ng，制备浓度为2.0μg/kg空白加标样品，进行样品前处理和试样分析，平行测定7次，计算各个空白基质样品中各磺胺类药物单体含量和标准偏差，方法检出限和测定 下限依据公式9和10计算，结果见表5-8。

（9）

式中：MDL——方法检出限；

*n*——样品的平行测定次数；

*t*——自由度为 *n*-1，置信度为 99%时的 *t* 分布（单侧），当自由度 *n*-1 为 6 时，置信

度为 99%时的 t 值为 3.143；

*S*——次平行测定的标准偏差。

（10）

式中：LOQ——方法测定下限；

MDL——方法检出限。

表5-8 磺胺类药物方法检出限和测定下限（单位：μg/kg）

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 测定结果μg/kg | | | | | | | 平均值  （μg/kg） | 标准偏差（μg/kg） | 值 | 检出限（μg/kg） | 测定下限（μg/kg） |
| 试样 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 氯霉素 | 1.27 | 1.57 | 1.44 | 1.46 | 1.42 | 1.40 | 1.60 | 1.45 | 0.11 | 3.143 | 0.4 | 1.6 |
| 氟苯尼考 | 1.55 | 1.55 | 1.22 | 1.40 | 1.47 | 1.45 | 1.29 | 1.42 | 0.13 | 3.143 | 0.4 | 1.6 |
| 甲砜霉素 | 1.37 | 1.71 | 1.40 | 1.57 | 1.53 | 1.52 | 1.49 | 1.51 | 0.11 | 3.143 | 0.4 | 1.6 |

### 5.11.2 精密度

取1.0 g石英砂作为空白样品，分别加入3种氯霉素类抗生素和替代物2.0 ng，10ng，90ng制备浓度为2.00 μg/kg、10.0 μg/kg、90.0 μg/kg的空白加标样品6份，按样品测定的全过程进行分析，测定数据见表5-9~5-11，相对标准偏差为5.2 %~12.3 %。

表5-9 精密度数据（空白加标2.00 μg/kg）

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 测定结果（mg/kg） | | | | | | 平均值  （μg/kg） | 标准偏差  （μg/kg） | 相对标准偏差RSD（%） |
| 试样 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 氯霉素 | 1.27 | 1.57 | 1.44 | 1.46 | 1.42 | 1.40 | 1.42 | 0.10 | 6.9 |
| 氟苯尼考 | 1.55 | 1.55 | 1.22 | 1.40 | 1.47 | 1.45 | 1.44 | 0.12 | 8.5 |
| 甲砜霉素 | 1.37 | 1.71 | 1.40 | 1.57 | 1.53 | 1.52 | 1.52 | 0.12 | 8.0 |
| 甲砜霉素-*d*3 | 1.32 | 1.15 | 1.25 | 1.13 | 1.14 | 1.36 | 1.22 | 0.10 | 8.2 |

表5-10 精密度数据（空白加标10.00μg/kg）

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 测定结果（mg/kg） | | | | | | 平均值  （μg/kg） | 标准偏差  （μg/kg） | 相对标准偏差RSD（%） |
| 试样 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 氯霉素 | 6.97 | 7.19 | 7.54 | 6.33 | 7.46 | 7.80 | 7.22 | 0.52 | 7.2 |
| 氟苯尼考 | 7.00 | 6.94 | 6.73 | 7.65 | 6.67 | 7.40 | 7.07 | 0.38 | 5.4 |
| 甲砜霉素 | 6.05 | 5.69 | 6.74 | 6.64 | 5.74 | 7.29 | 6.36 | 0.63 | 10.0 |
| 甲砜霉素-d3 | 6.03 | 6.30 | 6.32 | 5.21 | 7.48 | 7.01 | 6.39 | 0.79 | 12.3 |

表5-11 精密度数据（空白加标90.0 μg/kg）

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 测定结果（mg/kg） | | | | | | 平均值  （μg/kg） | 标准偏差  （μg/kg） | 相对标准偏差RSD（%） |
| 试样 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 氯霉素 | 64.2 | 62.4 | 66.1 | 71.8 | 66.3 | 69.8 | 66.78 | 3.5 | 5.2 |
| 氟苯尼考 | 62.1 | 61.7 | 56.0 | 53.0 | 71.0 | 64.3 | 61.35 | 6.4 | 10.4 |
| 甲砜霉素 | 62.1 | 63.9 | 66.3 | 53.5 | 60.1 | 56.4 | 60.38 | 4.8 | 7.9 |
| 甲砜霉素-d3 | 56.3 | 60.8 | 55.6 | 57.3 | 63.5 | 50.8 | 57.38 | 4.4 | 7.7 |

### 5.11.3 正确度

选取6份土壤、沉积物样品，分别加入3种氯霉素类抗生素和替代物2.0 ng，10ng，90ng制备浓度为2.00 μg/kg、10.0 μg/kg、90.0 μg/kg的土壤、沉积物加标样品各6份，全过程分析，测定数据见5-12~5-13，加标回收率分别为61.5 %~85.0 %。

表5-12正确度数据（土壤加标）

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 试样 | | 测定结果（μg/kg） | | | | | | 平均值    （μg/kg） | 加标量μ  （μg/kg） | 加标回收率*P*i（%） |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 氯霉素 | 样品 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.2 | 0.1 | 0.2 | 0.1 | / | / |
| 加标样品1 | 1.52 | 1.65 | 1.53 | 1.67 | 1.43 | 1.68 | 1.58 | 2.00 | 74% |
| 加标样品2 | 7.63 | 7.13 | 7.87 | 7.42 | 7.23 | 7.88 | 7.50 | 10.0 | 75.0 |
| 加标样品3 | 67.1 | 67.1 | 68.6 | 66.1 | 66.9 | 61.6 | 62.7 | 90.0 | 73.4 |
| 氟苯尼考 | 样品 | 0.1 | 0.1 | 0.2 | 0.3 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | / | / |
| 加标样品1 | 1.61 | 1.74 | 1.62 | 1.72 | 1.35 | 1.29 | 1.56 | 2.00 | 68 |
| 加标样品2 | 8.84 | 8.36 | 8.24 | 8.93 | 8.59 | 8.11 | 8.50 | 10.0 | 85.0 |
| 加标样品3 | 67.3 | 67.4 | 67.5 | 73.9 | 71.0 | 69.8 | 69.5 | 90.0 | 77.2 |
| 甲砜霉素 | 样品 | 0.1 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.1 | 0.2 | 0.2 | / | / |
| 加标样品1 | 1.82 | 1.29 | 1.30 | 1.25 | 1.80 | 1.13 | 1.43 | 2.00 | 61.5 |
| 加标样品2 | 8.12 | 8.30 | 8.68 | 8.33 | 8.50 | 8.62 | 8.43 | 10.0 | 84.3 |
| 加标样品3 | 75.6 | 73.5 | 76.8 | 74.6 | 71.4 | 76.7 | 74.8 | 90.0 | 83.1 |
| 甲砜霉素-*d*3 | 样品 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | / | / |
| 加标样品1 | 1.56 | 1.42 | 1.51 | 1.35 | 1.30 | 1.32 | 1.41 | 2.00 | 70.5 |
| 加标样品2 | 7.89 | 7.29 | 7.44 | 7.94 | 7.96 | 7.03 | 7.59 | 10.0 | 75.9 |
| 加标样品3 | 66.8 | 66.2 | 68.6 | 63.3 | 62.3 | 63.4 | 58.4 | 90.0 | 72.3 |

5-13正确度数据（沉积物加标）

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 试样 | | 测定结果（μg/kg） | | | | | | 平均值    （μg/kg） | 加标量μ  （μg/kg） | 加标回收率Pi（%） |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 氯霉素 | 样品 | 0.2 | 0.1 | 0.2 | 0.2 | 0.1 | 0.1 | 0.2 | / | / |
| 加标样品1 | 1.66 | 1.50 | 1.53 | 1.56 | 1.25 | 1.53 | 1.51 | 2.00 | 65.5 |
| 加标样品2 | 7.67 | 7.53 | 8.65 | 7.74 | 7.18 | 7.38 | 6.69 | 10.0 | 76.9 |
| 加标样品3 | 67.8 | 66.9 | 69.7 | 69.2 | 61.0 | 62.8 | 66.2 | 90.0 | 73.6 |
| 氟苯尼考 | 样品 | 0.2 | 0.3 | 0.2 | 0.3 | 0.2 | 0.3 | 0.3 | / | / |
| 加标样品1 | 1.64 | 1.37 | 1.46 | 1.53 | 1.47 | 1.51 | 1.46 | 2.00 | 75.0 |
| 加标样品2 | 7.38 | 6.76 | 7.37 | 6.52 | 7.30 | 7.15 | 7.08 | 10.0 | 70.8 |
| 加标样品3 | 62.9 | 65.9 | 66.1 | 63.6 | 65.2 | 64.9 | 64.8 | 90.0 | 71.7 |
| 甲砜霉素 | 样品 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.2 | 0.3 | / | / |
| 加标样品1 | 1.79 | 1.29 | 1.53 | 1.64 | 1.27 | 1.53 | 1.51 | 2.00 | 60.5 |
| 加标样品2 | 6.46 | 6.50 | 6.46 | 6.50 | 6.92 | 6.28 | 6.52 | 10.0 | 65.2 |
| 加标样品3 | 67.0 | 59.7 | 65.8 | 65.3 | 67.2 | 66.3 | 65.2 | 90.0 | 72.5 |
| 甲砜霉素-*d*3 | 样品 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | / | / |
| 加标样品1 | 1.40 | 1.29 | 1.26 | 1.53 | 1.21 | 1.52 | 1.37 | 2.00 | 68.5 |
| 加标样品2 | 6.33 | 7.00 | 7.07 | 7.04 | 6.90 | 7.35 | 6.95 | 10.0 | 69.5 |
| 加标样品3 | 60.2 | 61.6 | 59.5 | 63.6 | 59.7 | 63.3 | 51.3 | 90.0 | 68.1 |

## 5.12 质量保证和质量控制

5.12.1 空白试验

每20个样品或每批次（≤20个样品/批）应至少分析1个空白样品，测定结果应低于方法检出限。

5.12.2 校准

采用平均相对响应因子法时，相对响应因子的相对标准偏差应≤20 %。采用最小二乘法时，标准曲线线性相关系数应≥0.995。否则应查找原因，重新绘制标准曲线。

每20个或每批次样品（少于20个）至少分析1个曲线中间浓度点标准溶液，测定结果与该点浓度的相对误差应在±20 %以内，否则应重新建立标准曲线。

### 5.12.3平行样

每批样品至少测定5 %的平行双样，样品数量少于20个时，至少测定一个平行双样，测定结果大于等于测定下限时，平行双样测定结果相对标准偏差应在±40 %以内。

### 5.12.4基体加标

每20个样品或每批次（≤20个样品/批）应至少分析1个基体加标样品，加标回收率范围应在40 %～140 %。

### 5.11.5替代物加标

每个样品均需加入替代物，替代物回收率应在40 %～140 %之间。

# 6 方法验证

## 6.1 方法验证方案

## 6.1.1 验证单位及验证人员情况

本标准按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的规定，选择6家有资质的实验室进行方法验证，参与方法验证的实验室分别是：1、湖北省生态环境监测中心站；2、四川省宜宾生态环境监测中心站；3、青海省生态环境监测中心；4、广西壮族自治区生态环境监测中心；5、四川省生态环境监测总站；6、河北省生态环境监测中心（以下编号同）。具体验证实验室及验证人员的基本情况，见表附件一。

## 6.1.2 方法验证方案

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的规定，组织6家有资质的实验室进行方法验证。根据影响方法的精密度和正确度的主要因素和数理统计学的要求，编制方法验证方案，确定样品类型、含量水平、分析人员、分析设备、分析时间及重复测试次数等，其中样品类型主要为空白（石英砂）和土壤和沉积物的统一样品。验证单位按HJ 168-2020要求完成方法验证报告，方法验证报告主要包括检出限、精密度、正确度等验证数据。

方法验证前，由编制组编写方法验证的作业指导书，使参加验证的操作人员熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程（必要时提供培训）。由标准制订承担单位统一准备及发放高中低浓度的标准样品和实际样品。参加验证的操作人员及编制组应按照要求如实填写《方法验证报告》中的“原始测试数据表”。编制组根据方法验证数据及统计、分析、评估结果，最终形成《方法验证报告》。

（1）方法检出限的及测定下限

按照HJ 168-2020 规定方法检出限：配制浓度为2.00μg/kg空白加标样1g，7份，进行全过程分析，将各自的7次测定结果计算其标准偏差S，此时检出限MDL＝S×3.143。

方法的测定下限：参照HJ 168-2020，以4倍方法检出限确定为本方法目标物的测定下限。

（2）标准曲线的建立

用实验用水配制氯霉素类化合物标准溶液，标准溶液的浓度根据仪器响应情况至少选择5个浓度点，浓度点分别为：1.00μg/L、2.00μg/L、 2.00μg/L、5.00 μg/L、10.0 μg/L、20.0 μg/L、50.0μg/L、100 μg/L（参考浓度点），每毫升标准系列溶液中加入10.00μl 内标标准使用液，以定量离子对的峰面积与内标峰面积之比（y）和对应质量浓度（x）绘制校准曲线,校准曲线的相关系数≥0.995。

（3）精密度

选取空白和土壤样品，对浓度为2μg/kg、10.0 μg/kg和90.0μg/kg的加标样品进行了分析，每个浓度分别做6次平行测定，测定结果剔除离群值后，计算平均值、标准偏差、相对标准偏差、重复性限和再现性限等。

（4）正确度

选取空白和土壤样品，对浓度为2μg/kg、10.0 μg/kg和90.0μg/kg的加标样品进行了分析，每个浓度分别做6次平行测定，对测定结果剔除离群值后，计算平均值、加标回收率。

编制组对6家实验室的数据进行汇总统计分析，得到方法检出限、测定下限、精密度和正确度。

## 6.2 方法验证过程

## 6.2.1 方法验证单位的确定

不同品牌、不同型号的液相色谱-质谱仪的灵敏度可能会有差异。编制组综合考虑资质、仪器配备情况，筛选了不同品牌仪器、南北不同区域、不同地域级别的6家有资质的实验室进行方法验证。在方法验证前，对参加验证的实验人员进行了必要的培训，培训内容主要为方法原理、操作步骤及流程。方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤均符合标准的相关要求。6家验证实验室依据《土壤和沉积物 3种氯霉素类抗生素的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法》验证方案进行了检出限、测定下限、精密度和正确度的验证试验，并按照约定的时间提交了验证报告。

## 6.2.2 方法验证数据的取舍

（1）方法检出限：方法检出限为6家实验室中各目标化合物检出限的最大值。

（2）测定下限：方法检出限的4倍。

（3）编制组在统计6家实验室的方法验证数据时，依照《测量方法与结果的准确度》（GB/T 6379.2-2004）进行格拉布斯检验，所有数据均无离群值，所有数据均被保留。

（4）精密度和正确度的统计结果能满足方法特性指标要求。

## 6.3 方法验证结论

编制组统计了6家实验室的方法验证数据，结果如下：

（1）方法检出限及测定

选择验证数据和本标准数据中最大值作为本方法的检出限。将检出限和测定下限按照结果表示进行修约后，检出限为0.4~0.6 μg/kg，测定下限为1.6~2.4 μg/kg。

（2）方法精密度、正确度数据统计结果满足方法特征指标要求。

6家实验室，分别对2 µg/kg、10 µg/kg和90 µg/kg的空白加标样品进行了6次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为6.3 %~15 %、3.2 %~11 %和1.3 %~11 %；实验室间相对标准偏差分别为14 %~33 %、6.7 %~17 %和6.3 %~10 %；重复性限分别为：0.27 µg/kg~0.34 µg/kg、1.2 µg/kg~1.6 µg/kg和7.8 µg/kg~9.0 µg/kg；再现性限分别为：0.49 µg/kg~1.1 µg/kg、1.9 µg/kg~3.8 µg/kg和14 µg/kg~21 µg/kg；加标回收率分别为41.6 %~98.6 %、45.9 %~108 %和54.5 %~87.4 %；加标回收率最终值分别为54.3 %±15 %~60.8 %±40 %、66.6 %±22 %~83.3 %±24 %和66.1 %±13 %~77.6 %±16 %。

6家实验室，分别对2 µg/kg、10 µg/kg和90 µg/kg的土壤样品进行了6次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为2.8 % ~20 %、3.1 %~19 %和2.5 %~9.9 %；实验室间相对标准偏差分别为13 %~21 %、8.6 %~17 %和6.4 %~13 %；重复性限分别为：0.26 µg/kg~0.35 µg/kg、1.7 µg/kg~2.4 µg/kg和9.8 µg/kg~13 µg/kg；再现性限分别为：0.49 µg/kg~0.85 µg/kg、2.4 µg/kg~3.8 µg/kg和16 µg/kg~26 µg/kg；加标回收率分别为43..3 %~97.7 %、42.1 %~92.4 %和54.1 %~89.1 %；加标回收率最终值分别为55.4 %±14 %~69.1 %±30 %、63.1 %±22 %~76.1 %±18 %和65.8 %±17 %~79.4 %±18 %。

6家实验室，分别对2 µg/kg、10 µg/kg和90 µg/kg的沉积物加标样品进行了6次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为3.0 %~19 %、2.3 %~15 %和2.0 %~13 %；实验室间相对标准偏差分别为14 %~28 %、10 %~23 %和7.0 %~12 %；重复性限分别为：0.29 µg/kg~0.37 µg/kg、1.7 µg/kg~2.2 µg/kg和8.9 µg/kg~9.93 µg/kg；再现性限分别为：0.50 µg/kg~0.98 µg/kg、3.0 µg/kg~5.1 µg/kg和14 µg/kg~21 µg/kg；加标回收率分别为41.9 % ~95.3 %、42.6 %~112 %和47.9 %~76.6 %；加标回收率最终值分别为52.0 %±14 %~60.9 %±34 %、74.1 %±34 %~90.7 %±28 %和58.6 %±14 %~67.0 %±15 %。

综上所述，方法各项指标达到预期要求。

# 7 其他内容

# 参考文献

1. 徐乃丰.水产品中三类重要化学残留物快速检测方法的研究[D].江南大学，2015.
2. 费定文.基于表面增加拉曼散射的氯霉素类抗生素快速检测方法的研究[D].上海师范大学,2018.
3. 彭欢.氟甲砜霉素的合成工艺研究[D].浙江大学,2016
4. 李秀波,石波,梁萍.新型广谱抗菌药-氟苯尼考[J].国外畜牧科技,1999,26(3):50- 52.
5. 孙雷,张骊,徐倩等.氟苯尼考的毒性及残留检测方法研究进展[J].中国兽药杂志. 2009, 43(6): 49-52.
6. 姚宏，孙佩哲.抗生素污染控制技术与原理[M].北京：科学出版社.2020
7. 李秀萍, 蔚新华.浅谈氯霉素的危害及控制[J].中国动物检疫, 2003, (05): 18-19
8. Robert S. D.,Danid L. C., Amold S.. Fatal aplastic anemia following apparent “dose-related” chloramphenicol toxicity[J]. The Journal of Pediatrics, 1979, 94(4):403-406.
9. Anadon A., Bringas P., Martinez-Larrafiaga MR., et al.. Bioavailability, pharmacokinetics and residues of chloramphenicol in the chicken[J]. Journal of Veterinary Pharmacology and Therapeutics, 1994, 17: 52-58.
10. Nusbaum K.E., Shotts J.R. E.B. Absorption of selected antimicrobic drugs from water by channel catfish, Ictalurus punctatus[J]. Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences, 1981, 38: 993-996.
11. Allen E. H.. Review of chromat ographic methods for chloramphenicol residues in milk, eggs, and tissues fr om food-producing animals[J]. Journal of the Association of Official

Analytical Chemists, 1985, 68 (5): 990-999.

1. [12] 吕玄文.淡水养殖鱼塘中氯霉素污染及微生物降解研究[D].华南理工大学，2009.
2. 陈眷华,彭羽. 氯霉素类抗生素药物对人类健康的威胁[J].贵州畜牧兽医,2006, 30(4): 17-18.
3. 曾巧云，丁丹，檀笑.中国农业土壤中四环素类抗生素污染现 状 及 来 源 研 究 进 展［J］. 生 态 环 境 学 报，2018，27（9）：1774- 1782. Zeng Q Y， Ding D， Tan X. Pollution status and sources of Ecology and Environmental Sciences tetracycline antibiotics in agricultural soil in China，2018，27（9）：1774 a review -1782.
4. 何振贤,陶雪琴,孙建腾.沿海三省区农田土壤抗生素的残留与生态风险评估[J].农业环境科学学报,2024,43(09):2002-2013
5. 方镜人,母悦,唐柏彬,等.三峡库区典型农业小流域土壤中抗生素的时空分布与生态风险[J].环境科学,2024,45(11).
6. 方林发,叶苹苹,方标,等.重庆开州区菜地土壤抗生素污染特征及潜在生态环境风险评[J].环境科学,2022,43(11):5244-5252.DOI:10.13227/j.hjkx.202201221.
7. 王百羽,张珣,王宝玉,等.沈阳蔬菜地土壤中典型抗生素抗性基因与可移动元件分布特征[J].生态学杂志,2021,40(07):2113-2119.DOI:10.13292/j.1000-4890.202107.009.
8. 马晓黎,胡尧,李懿,等.岷江上游养殖场土壤中抗生素残留风险评估[J].环境科学与技术,2021,44(07):223-228.DOI:10.19672/j.cnki.1003-6504.0678.21.338.
9. 赵明秋,沈海燕,潘文等. 细菌耐药性产生的原因、机制及防治措施[J]. 中国畜牧兽医, 2011, 38(5):177-181.
10. 陈海燕,樊霆,叶文玲等.安徽省菜地土壤中3种磺胺类抗生素的残留调查[J].安徽农业大学学报, 2014, 41(3): 474-478.
11. 吕燕,赵健,杨挺.超高效液相色谱-串联质谱测定土壤中磺胺类药物残留[J].现代仪器与医疗,2014,20（2）：51-57.
12. 吕玄文,梁敏思,党志,等.鱼塘沉积物中氯霉素的超声萃取、净化与测定[J].农业环境科学学报,2007,(03):1195-1200.
13. 成玉婷,吴小莲,向垒. 广州市典型有机蔬菜基地土壤中磺胺类抗生素污染特征及风险评价.[J].中国环境科学,2017,37(3):1154-1161.
14. 刘潇雅，徐源洲，贺南南.土壤磺胺类抗生素固相萃取-高效液相色谱法的构建与优化.土壤,2019,51(6):1129-1136.
15. 毛娜,孙志洪,张丽.HPLC-MS/MS法测定养殖场土壤中6种常风抗生素微量残留.[J].化学试剂,2021,43(7):945-950.
16. 王承平, 林毅侃, 雷涛, 等. 畜禽肉中抗生素残留检测技术研究进展. 食品安全质量检测学 报, 2019, 10(17): 5582-5589
17. S. NADHIRATUL-FARIHIN, A. K. A. SYAZWANI, S. BAHRUDDIN, et al. Simultaneous Preconcentration and Determination of Sulfonamide Antibiotics in Milk and Yoghurt by Dynamic pH Junction Focusing Coupled with Capillary Electrophoresis. Talanta, 2022, 236: 122833
18. C. A. DÍAZ-QUIROZ, J. F. HERNÁNDEZ-CHÁVEZ, G. ULLOA-MERCADO, et al. Simultaneous Quantification of Antibiotics in Wastewater from Pig Farms by Capillary Electrophoresis. Journal of Chromatography B, 2018, 1092: 386-393
19. 栗慧, 李佳仪, 彭伟. 四环素类抗生素检测方法研究进展. 河北北方学院学报(自然科学版), 2018, 34(2): 41-45+48.
20. 朱瑞萱, 张淼, 王朋倩, 等. 免疫分析法用于中药活性成分检测和质量控制研究进展. 中国 新药杂志, 2021, 30(4): 339-346.
21. O. D. HENDRICKSON, E. A. ZVEREVA, A. V. ZHERDEV, et al. Development of a Double Immunochromatographic Test System for Simultaneous Determination of Lincomycin and Tylosin Antibiotics in Foodstuffs. Food Chemistry, 2020, 318: 126510.
22. X. L. LEI, X. X. XU, L. Q. LIU, et al. Immunochromatographic Assays for Ultrasensitive and High Specific Determination of Enrofloxacin in Milk, Eggs, Honey, and Chicken. Journal of Dairy Science, 2022, 105(3): 1999-2010.
23. 李然, 林泽佳, 杨金易, 等. 酶联免疫法检测动物组织及尿液中氟苯尼考与甲砜霉素的残 留. 分析化学, 2018, 46(8): 1321-1328.
24. L. L. XU, R. M. WU, X. GENG, et al. Rapid Detection of Sulfonamide Antibiotics Residues in Swine Urine by Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2021, 267: 120570.
25. Z. W. LIU, J. T. WANG, Y. X. GUO, et al. Sensitive Determination of Auxins in Environmental河北科技大学硕士学位论文 78 Water and Peach Beverage by Hyper Crosslinked Polymer-Based Solid-Phase Extraction with High Performance Liquid Chromatography-Fluorescence Detection. Journal of Chromatography A, 2022, 1678: 463345.
26. S. F. HUANG, N. GAN, H. B. LIU, et al. Simultaneous and Specific Enrichment of Several Amphenicol Antibiotics Residues in Food Based on Novel Aptamer Functionalized Magnetic Adsorbents Using HPLC-DAD. Journal of Chromatography B, 2017, 1060: 247-254.
27. 李玉静, 陈志冉, 王雪平. 高效液相色谱法快速筛查环境水体中16种氟喹诺酮类抗生素及质谱确证. 现代化工, 2018, 38(9): 237-241.
28. 檀笑昕,李楠,李享. 在线净化-高效液相色谱双检测器法测定土壤中多菌灵、磺胺类、新烟碱类农兽药残留.[J].分析试验室,2016,35(8):874-879.
29. 马永强, 张丝瑶, 遇世友, 等. 蜂蜜中抗生素残留的检测方法研究进展. 食品工业科技, 2022, 43(20): 454-463.
30. V. PÉREZ-FERNÁNDEZ, L. M. ROCCA, P. TOMAI, et al. Recent Advancements and Future Trends in Environmental Analysis: Sample Preparation, Liquid Chromatography and Mass Spectrometry. Analytica Chimica Acta, 2017, 983: 9-41
31. R. YU, L. CHEN, R. SHEN, et al. Quantification of Ultratrace Levels of Fluoroquinolones in Wastewater by Molecularly Imprinted Solid Phase Extraction and Liquid Chromatography Triple Quadrupole Mass. Environmental Technology & Innovation, 2020, 19: 100919
32. 胡钰, 朱青青, 胡立刚, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定土壤中 30 种抗生素. 色 谱, 2021, 39(8): 878-888.
33. 中华人民共和国生态环保部.《水质 18种磺胺类抗生素和甲氧苄氨嘧啶的测定 高效液相色谱-三重四极杆质谱法》（HJ 1398-2024）.
34. 关天霞,何红波,张旭东,等.土壤中重金属元素形态分析方法及形态分布的影响因素[J].土壤通报,2011,42(02):503-512.DOI:10.19336/j.cnki.trtb.2011.02.049.
35. 岳喜云.土壤中钙、镁的形态分析及提取序列的研究[J].四川环境,2009,28(03):11-13.DOI:10.14034/j.cnki.schj.2009.03.003.

# 附件一

**方法验证报告**

方法名称：土壤和沉积物 3种氯霉素类抗生素的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法

项目主编单位： 重庆市生态环境监测中心

验证单位： 湖北省生态环境监测中心站、四川省生态环境监测总站、河北省生态环境监测中心、广西壮族自治区生态环境监测中心、青海省生态环境监测中心、四川省宜宾生态环境监测中心站

项目负责人及职称： 皮宁宁 高级工程师

通讯地址： 重庆市渝北区冉家坝旗山路252号

电话： 023-67876029

报告编写人及职称： 杨利利 工程师

报告日期： 2025年 5 月 8 日

1原始数据

1.1 实验室基本情况

本标准按照HJ 168-2020的规定，选择有资质的实验室进行方法验证。参加验证的人员情况、仪器设备情况和试剂情况见表1-1~表1-3。

表1-1 参加验证的人员情况登记表

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 单位 | 姓名 | 性别 | 年龄 | 职务或职称 | 所学专业 | 从事相关分析工作年限 |
| 1 | 湖北省生态环境监测中心站 | 王璠 | 男 | 35岁 | 工程师 | 应用化学 | 7 |
| 李桦欣 | 女 | 37岁 | 工程师 | 分析化学 | 12 |
| 2 | 四川省宜宾生态环境监测中心站 | 吴恙 | 女 | 37 | 高级工程师 | 环境工程 | 14 |
| 郭俊辉 | 男 | 30 | / | 环境工程 | 3 |
| 李茂华 | 男 | 30 | / | 水产养殖学 | 3 |
| 3 | 青海省生态环境监测中心 | 柳春辉 | 男 | 33 | 工程师 | 环境工程 | 11 |
| 李红红 | 女 | 34 | 工程师 | 物理化学 | 7 |
| 邓玉兰 | 女 | 31 | 工程师 | 化学 | 4 |
| 4 | 广西壮族自治区生态环境监测中心 | 黄宁 | 女 | 44 | 高级工程师 | 控制与分析化学 | 17 |
| 王锦 | 女 | 37 | 高级工程师 | 分析化学 | 9 |
| 尚登辉 | 女 | 32 | 无 | 化学 | 0 |
| 5 | 四川省生态环境监测总站 | 程欢 | 女 | 28 | 工程师 | 环境科学与工程 | 4年 |
| 冯诗琴 | 女 | 23 | / | 环境工程 | 1年 |
| 6 | 河北省生态环境监测中心 | 周冰 | 女 | 40 | 高级工程师 | 环境工程 | 17 |
| 王淑娟 | 女 | 53 | 高级工程师 | 环境工程 | 29 |

表1-2 参加验证单位使用仪器情况登记表

| 序号 | 验证单位 | 仪器名称 | 规格型号 | 仪器出厂编号 | 性能状况 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 湖北省生态环境监测中心站 | 液相色谱质谱联用仪 | Agilent 1290 UPLC-6460 QQQ MSD | DEBAB00911/SG12447202 | 良好 |
| 加速溶剂萃取仪 | BUCHI E-916 | 1000343105 | 良好 |
| 2 | 四川省宜宾生态环境监测中心站 | 液相色谱三重四极杆质谱仪 | SCIEX Triple Quad 4500 | AE4CT6100049-EB267502401 | 良好 |
| 加速溶剂萃取仪 | 瑞士BUCHI，E-916 | 1000278906 | 良好 |
| 3 | 青海省生态环境监测中心 | 液相色谱质谱联用仪 | TRIPLE QURD 6500 | DZ226632002 | 良好 |
|  | 加速溶剂萃取仪 | 瑞士布琦E-916 | 1100025639 | 良好 |
| 4 | 广西壮族自治区生态环境监测中心 | 液相色谱质谱联用仪 | G6495D | SG2409D303 | 良好 |
| 加速溶剂萃取仪 | E-916 | 1000272620 | 良好 |
| 5 | 四川省生态环境监测总站 | 液相色谱三重四极杆质谱仪 | SCIEX TRIPLE QUAD 6500+ | L22436102898/DZ250292310 | 良好 |
| 加速溶剂萃取仪 | HPFE06S | 139060194 | 良好 |
| 6 | 河北省生态环境监测中心 | 液相色谱质谱联用仪 | 1290Ⅱ/6470B | DEBA204307/SG2030G211 | 良好 |
| 加速溶剂萃取仪 | Dionex ASE 350 | 17051064 | 良好 |

表1-3 使用试剂及溶剂情况登记表

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 验证单位 | 名称 | 生产厂家、规格 | 纯化处理方法 |
|  | 湖北省生态环境监测中心站 | 甲醇 | Fisher chemical，HPLC级 | \ |
|  | 柠檬酸 | 国药，分析纯 | \ |
|  | 柠檬酸钠 | 国药，分析纯 | \ |
|  | 乙酸铵 | ACS，HPLC级 | \ |
|  | 乙二胺四乙酸二钠 | 国药，分析纯 | \ |
|  | 四川省宜宾生态环境监测中心站 | 甲醇 | 默克，色谱纯 | \ |
|  | 柠檬酸 | 成都科龙，分析纯 | \ |
|  | 柠檬酸钠 | 国药、分析纯 | \ |
|  | 乙酸铵 | 美国ACS，色谱纯 | \ |
|  | 乙二胺四乙酸二钠 | 成都科龙，分析纯 | \ |
|  | 青海省生态环境监测中心 | 甲醇 | 默克，色谱纯 | \ |
|  | 柠檬酸 | 国药，分析纯 | \ |
|  | 柠檬酸钠 | 国药，分析纯 | \ |
|  | 乙酸铵 | 西亚试剂，优级纯 | \ |
|  | 乙二胺四乙酸二钠 | 西陇科学，分析纯 | \ |
|  | 广西壮族自治区生态环境监测中心 | 甲醇 | 美国Fisher，色谱纯 | \ |
|  | 柠檬酸 | 科龙，分析纯 | \ |
|  | 柠檬酸钠 | 科龙，分析纯 | \ |
|  | 乙酸铵 | ACS 色谱纯 | \ |
|  | 乙二胺四乙酸二钠 | 西陇，分析纯 | \ |
|  | 四川省生态环境监测总站 | 甲醇 | Fisher，色谱纯 |  |
|  | 柠檬酸 | 天津市科密欧化学试剂有限公司，优级纯 |  |
|  | 柠檬酸钠 | 成都市科隆化学品有限公司，分析纯 |  |
|  | 乙酸铵 | 阿拉丁，色谱纯 |  |
|  | 乙二胺四乙酸二钠 | 成都市科隆化学品有限公司，分析纯 |  |
|  | 河北省生态环境监测中心 | 甲醇 | 安谱，色谱纯 |  |
|  | 柠檬酸 | 天津市光复科技发展有限公司，分析纯 |  |
|  | 柠檬酸钠 | 科密欧，优级纯 |  |
|  | 乙酸铵 | 天津市大茂化学试剂厂，分析纯 |  |
|  | 乙二胺四乙酸二钠 | 天津市光复科技发展有限公司，分析纯 |  |

1.2方法检出限、测定下限测试数据

表1-4 方法检出限、测定下限验证数据表

验证单位： 湖北省生态环境监测中心站 测试日期： 2024.11.20

| 目标化  合物 | 测定结果（µg/kg） | | | | | | | 平均值  （µg/kg） | 标准偏差（µg/kg） | 值 | 检出限  （µg/kg） | 测定下限（µg/kg） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 氯霉素 | 0.972 | 1.27 | 1.14 | 1.05 | 1.03 | 1.25 | 1.16 | 1.12 | 0.11 | 3.143 | 0.35 | 1.39 |
| 氟苯尼考 | 1.19 | 1.37 | 1.30 | 1.24 | 1.32 | 1.12 | 1.05 | 1.23 | 0.12 | 3.143 | 0.36 | 1.45 |
| 甲砜霉素 | 0.985 | 1.22 | 0.908 | 0.980 | 1.01 | 1.14 | 1.10 | 1.05 | 0.11 | 3.143 | 0.34 | 1.36 |

表1-5 方法检出限、测定下限验证数据表

验证单位：四川省宜宾生态环境监测中心站 测试日期：2024.11.18

| 目标化  合物 | 测定结果（µg/kg） | | | | | | | 平均值（µg/kg） | 标准偏差（µg/kg） | 值 | 检出限  （µg/kg） | 测定下限（µg/kg） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 氯霉素 | 1.23 | 1.33 | 1.41 | 1.15 | 1.31 | 1.12 | 1.16 | 1.24 | 0.1 | 3.143 | 0.34 | 1.37 |
| 氟苯尼考 | 0.870 | 0.900 | 1.00 | 1.01 | 1.00 | 1.09 | 0.860 | 0.961 | 0.1 | 3.143 | 0.27 | 1.08 |
| 甲砜霉素 | 0.930 | 1.18 | 1.07 | 1.09 | 1.19 | 1.12 | 1.15 | 1.10 | 0.1 | 3.143 | 0.28 | 1.11 |

表1-6 方法检出限、测定下限验证数据表

验证单位：青海省生态环境监测中心 测试日期： 2024.12.19

| 目标化  合物 | 测定结果（µg/kg） | | | | | | | 平均值  （µg/kg） | 标准偏差（µg/kg） | 值 | 检出限  （µg/kg） | 测定下限（µg/kg） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 氯霉素 | 1.10 | 0.986 | 0.839 | 1.10 | 1.07 | 1.28 | 1.04 | 1.06 | 0.1 | 3.143 | 0.42 | 1.69 |
| 氟苯尼考 | 1.12 | 1.23 | 1.31 | 1.18 | 1.15 | 0.905 | 1.22 | 1.16 | 0.1 | 3.143 | 0.40 | 1.60 |
| 甲砜霉素 | 1.21 | 1.23 | 1.07 | 1.08 | 1.09 | 1.06 | 1.21 | 1.14 | 0.1 | 3.143 | 0.25 | 0.99 |

表1-7 方法检出限、测定下限验证数据表

验证单位： 广西壮族自治区生态环境监测中心 测试日期：2024.12.31

| 目标化  合物 | 测定结果（µg/kg） | | | | | | | 平均值  （µg/kg） | 标准偏差（µg/kg） | 值 | 检出限  （µg/kg） | 测定下限（µg/kg） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 氯霉素 | 1.48 | 1.34 | 1.09 | 1.03 | 1.22 | 1.07 | 1.00 | 1.18 | 0.2 | 3.143 | 0.56 | 2.25 |
| 氟苯尼考 | 1.17 | 0.960 | 1.14 | 1.09 | 1.15 | 1.13 | 1.25 | 1.13 | 0.1 | 3.143 | 0.28 | 1.11 |
| 甲砜霉素 | 1.04 | 1.18 | 1.06 | 1.03 | 1.12 | 1.22 | 1.27 | 1.13 | 0.1 | 3.143 | 0.30 | 1.18 |

表1-8 方法检出限、测定下限验证数据表

验证单位： 四川省生态环境监测总站 测试日期： 2024.12.17

| 目标化  合物 | 测定结果（µg/kg） | | | | | | | 平均值  （µg/kg） | 标准偏差（µg/kg） | 值 | 检出限  （µg/kg） | 测定下限（µg/kg） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 氯霉素 | 0.809 | 0.865 | 0.915 | 0.853 | 0.872 | 0.762 | 0.847 | 0.846 | 0.0 | 3.143 | 0.15 | 0.61 |
| 氟苯尼考 | 0.783 | 0.792 | 0.783 | 0.831 | 0.854 | 0.952 | 0.832 | 0.832 | 0.1 | 3.143 | 0.19 | 0.75 |
| 甲砜霉素 | 0.722 | 0.922 | 0.914 | 0.811 | 0.826 | 0.893 | 0.779 | 0.838 | 0.1 | 3.143 | 0.24 | 0.94 |

表1-9 方法检出限、测定下限验证数据表

验证单位： 河北省生态环境监测中心 测试日期：2024.12.5-12.6

| 目标化  合物 | 测定结果（µg/kg） | | | | | | | 平均值  （µg/kg） | 标准偏差（µg/kg） | 值 | 检出限  （µg/kg） | 测定下限（µg/kg） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 氯霉素 | 1.03 | 0.980 | 0.920 | 1.11 | 1.07 | 1.01 | 0.950 | 1.01 | 0.1 | 3.143 | 0.21 | 0.84 |
| 氟苯尼考 | 2.05 | 2.02 | 1.96 | 1.94 | 2.13 | 1.73 | 1.90 | 1.96 | 0.1 | 3.143 | 0.40 | 1.60 |
| 甲砜霉素 | 1.45 | 1.39 | 1.13 | 1.35 | 1.37 | 1.19 | 1.26 | 1.31 | 0.1 | 3.143 | 0.36 | 1.46 |

1.3方法正确度数据汇总

表1-10 低浓度空白加标样品

验证单位： 湖北省生态环境监测中心站

测试日期： 2024.11.20

| 目标化  合物 | 测定结果（µg/kg） | | | | | | 平均值  （µg/kg） | 标准偏差  （µg/kg） | 相对标准  偏差（%） | 回收率  （%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 氯霉素 | 0.972 | 1.27 | 1.14 | 1.05 | 1.03 | 1.25 | 1.12 | 0.12 | 11 | 55.9 |
| 氟苯尼考 | 1.19 | 1.37 | 1.30 | 1.24 | 1.32 | 1.12 | 1.26 | 0.09 | 7.3 | 62.8 |
| 甲砜霉素 | 0.985 | 1.22 | 0.908 | 0.980 | 1.01 | 1.14 | 1.04 | 0.12 | 11 | 52.1 |

表1-11 中浓度空白加标样品

验证单位： 湖北省生态环境监测中心站

测试日期： 2024.11.20

| 目标化  合物 | 测定结果（µg/kg） | | | | | | 平均值  （µg/kg） | 标准偏差  （µg/kg） | 相对标准  偏差（%） | 回收率  （%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 氯霉素 | 7.84 | 8.22 | 7.57 | 7.69 | 8.02 | 6.05 | 7.57 | 0.78 | 10 | 75.7 |
| 氟苯尼考 | 8.71 | 8.65 | 8.03 | 7.51 | 7.72 | 6.94 | 7.93 | 0.68 | 8.6 | 79.3 |
| 甲砜霉素 | 7.69 | 6.31 | 7.10 | 7.25 | 7.23 | 6.73 | 7.05 | 0.48 | 6.7 | 70.5 |

表1-12 高浓度空白加标样品

验证单位： 湖北省生态环境监测中心站

测试日期： 2024.11.20

| 目标化  合物 | 测定结果（µg/kg） | | | | | | 平均值  （µg/kg） | 标准偏差  （µg/kg） | 相对标准  偏差（%） | 回收率  （%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 氯霉素 | 65.6 | 76.6 | 73.3 | 66.4 | 66.1 | 69.4 | 69.6 | 4.5 | 6.5 | 77.3 |
| 氟苯尼考 | 69.7 | 82.4 | 74.6 | 71.3 | 71.4 | 74.4 | 73.9 | 4.6 | 6.2 | 82.2 |
| 甲砜霉素 | 51.8 | 70.0 | 65.3 | 58.8 | 59.2 | 56.8 | 60.3 | 6.5 | 10 | 67.0 |

表1-13 土壤实际样品加标（低浓度）

验证单位： 湖北省生态环境监测中心站

测试日期： 2024.11.20

| 目标化  合物 | 测定结果（µg/kg） | | | | | | 平均值  （µg/kg） | 标准偏差  （µg/kg） | 相对标准  偏差（%） | 回收率  （%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 氯霉素 | 1.05 | 1.24 | 1.10 | 1.08 | 1.18 | 1.32 | 1.16 | 0.10 | 9.0 | 58.1 |
| 氟苯尼考 | 1.11 | 1.37 | 1.31 | 1.43 | 1.05 | 1.18 | 1.24 | 0.15 | 12 | 62.0 |
| 甲砜霉素 | 1.54 | 1.24 | 1.16 | 0.96 | 1.01 | 0.94 | 1.14 | 0.23 | 20 | 57.0 |

表1-14 土壤实际样品加标（中浓度）

验证单位： 湖北省生态环境监测中心站

测试日期： 2024.11.20

| 目标化  合物 | 测定结果（µg/kg） | | | | | | 平均值  （µg/kg） | 标准偏差  （µg/kg） | 相对标准  偏差（%） | 回收率  （%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 氯霉素 | 9.13 | 7.53 | 7.60 | 7.29 | 7.17 | 7.92 | 7.77 | 0.71 | 9.2 | 77.7 |
| 氟苯尼考 | 9.44 | 7.37 | 7.56 | 7.54 | 6.88 | 8.02 | 7.80 | 0.88 | 11 | 78.0 |
| 甲砜霉素 | 8.18 | 5.48 | 5.32 | 5.07 | 6.13 | 6.13 | 6.05 | 1.13 | 19 | 60.5 |

表1-15 土壤实际样品加标（高浓度）

验证单位： 湖北省生态环境监测中心站

测试日期： 2024.11.20

| 目标化  合物 | 测定结果（µg/kg） | | | | | | 平均值  （µg/kg） | 标准偏差  （µg/kg） | 相对标准  偏差（%） | 回收率  （%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 氯霉素 | 65.2 | 60.1 | 70.0 | 76.0 | 72.9 | 74.4 | 69.8 | 6.1 | 8.7 | 77.5 |
| 氟苯尼考 | 70.9 | 63.5 | 78.6 | 81.0 | 76.7 | 78.2 | 74.8 | 6.5 | 8.7 | 83.1 |
| 甲砜霉素 | 51.7 | 48.8 | 60.6 | 62.2 | 56.4 | 61.9 | 56.9 | 5.6 | 9.9 | 63.2 |

表1-16 沉积物实际样品加标（低浓度）

验证单位： 湖北省生态环境监测中心站

测试日期： 2024.11.20

| 目标化  合物 | 测定结果（µg/kg） | | | | | | 平均值  （µg/kg） | 标准偏差  （µg/kg） | 相对标准  偏差（%） | 回收率  （%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 氯霉素 | 0.994 | 1.36 | 0.97 | 1.23 | 1.19 | 1.00 | 1.12 | 0.16 | 14 | 56.2 |
| 氟苯尼考 | 1.10 | 1.13 | 1.03 | 1.16 | 1.19 | 1.05 | 1.11 | 0.06 | 5.6 | 55.5 |
| 甲砜霉素 | 1.20 | 1.00 | 1.00 | 1.04 | 1.33 | 1.17 | 1.12 | 0.13 | 12 | 56.2 |

表1-17 沉积物实际样品加标（中浓度）

验证单位： 湖北省生态环境监测中心站

测试日期： 2024.11.20

| 目标化  合物 | 测定结果（µg/kg） | | | | | | 平均值  （µg/kg） | 标准偏差  （µg/kg） | 相对标准  偏差（%） | 回收率  （%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 氯霉素 | 8.40 | 8.04 | 8.75 | 9.63 | 9.36 | 10.14 | 9.05 | 0.79 | 8.8 | 90.5 |
| 氟苯尼考 | 9.14 | 9.08 | 9.36 | 9.45 | 8.83 | 10.44 | 9.38 | 0.56 | 6.0 | 93.8 |
| 甲砜霉素 | 6.95 | 7.44 | 7.45 | 6.94 | 8.06 | 9.60 | 7.74 | 1.00 | 13 | 77.4 |

表1-18 沉积物实际样品加标（高浓度）

验证单位： 湖北省生态环境监测中心站

测试日期： 2024.11.20

| 目标化  合物 | 测定结果（µg/kg） | | | | | | 平均值  （µg/kg） | 标准偏差  （µg/kg） | 相对标准  偏差（%） | 回收率  （%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 氯霉素 | 63.2 | 65.8 | 65.5 | 68.3 | 59.6 | 62.1 | 64.1 | 2.8 | 4.4 | 71.2 |
| 氟苯尼考 | 67.6 | 70.1 | 69.4 | 72.9 | 65.8 | 68.1 | 69.0 | 2.2 | 3.2 | 76.6 |
| 甲砜霉素 | 54.0 | 56.9 | 51.1 | 54.5 | 51.5 | 55.8 | 54.0 | 2.1 | 3.9 | 60.0 |

表1-19 低浓度空白加标样品

验证单位：四川省宜宾生态环境监测中心站 测试日期： 2024.11.18

| 目标化  合物 | 测定结果（µg/kg） | | | | | | 平均值  （µg/kg） | 标准偏差  （µg/kg） | 相对标准  偏差（%） | 回收率  （%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 氯霉素 | 1.23 | 1.33 | 1.41 | 1.15 | 1.31 | 1.12 | 1.26 | 0.11 | 8.9 | 62.9 |
| 氟苯尼考 | 0.870 | 0.900 | 1.00 | 1.01 | 1.00 | 1.09 | 0.978 | 0.08 | 8.2 | 48.9 |
| 甲砜霉素 | 0.930 | 1.18 | 1.07 | 1.09 | 1.19 | 1.12 | 1.10 | 0.09 | 8.6 | 54.8 |

表1-20 中浓度空白加标样品

验证单位：四川省宜宾生态环境监测中心站 测试日期： 2024.11.18

| 目标化  合物 | 测定结果（µg/kg） | | | | | | 平均值  （µg/kg） | 标准偏差  （µg/kg） | 相对标准  偏差（%） | 回收率  （%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 氯霉素 | 7.90 | 7.51 | 6.90 | 7.78 | 7.06 | 7.08 | 7.37 | 0.42 | 5.7 | 73.7 |
| 氟苯尼考 | 8.77 | 7.67 | 6.81 | 8.14 | 7.74 | 8.67 | 7.97 | 0.73 | 9.1 | 79.7 |
| 甲砜霉素 | 7.71 | 6.96 | 6.45 | 5.97 | 6.44 | 5.85 | 6.56 | 0.69 | 10 | 65.6 |

表1-21 高浓度空白加标样品

验证单位：四川省宜宾生态环境监测中心站 测试日期： 2024.11.18

| 目标化  合物 | 测定结果（µg/kg） | | | | | | 平均值  （µg/kg） | 标准偏差  （µg/kg） | 相对标准  偏差（%） | 回收率  （%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 氯霉素 | 59.0 | 59.2 | 66.5 | 58.7 | 57.1 | 61.6 | 60.4 | 3.3 | 5.5 | 67.1 |
| 氟苯尼考 | 60.8 | 57.0 | 64.1 | 62.6 | 61.3 | 58.4 | 60.7 | 2.6 | 4.3 | 67.4 |
| 甲砜霉素 | 61.6 | 59.7 | 63.3 | 58.9 | 57.9 | 57.2 | 59.8 | 2.3 | 3.9 | 66.4 |

表1-22 土壤实际样品加标（低浓度）

验证单位：四川省宜宾生态环境监测中心站 测试日期： 2024.11.18

| 目标化  合物 | 测定结果（µg/kg） | | | | | | 平均值  （µg/kg） | 标准偏差  （µg/kg） | 相对标准  偏差（%） | 回收率  （%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 氯霉素 | 1.20 | 0.85 | 1.16 | 1.17 | 1.29 | 1.26 | 1.16 | 0.16 | 13.7 | 57.8 |
| 氟苯尼考 | 1.16 | 1.15 | 1.24 | 1.26 | 1.36 | 1.27 | 1.24 | 0.08 | 6.3 | 62.0 |
| 甲砜霉素 | 0.870 | 1.03 | 0.920 | 0.940 | 1.23 | 0.900 | 0.982 | 0.13 | 13.6 | 49.1 |

表1-23 土壤实际样品加标（中浓度）

验证单位：四川省宜宾生态环境监测中心站 测试日期： 2024.11.18

| 目标化  合物 | 测定结果（µg/kg） | | | | | | 平均值  （µg/kg） | 标准偏差  （µg/kg） | 相对标准  偏差（%） | 回收率  （%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 氯霉素 | 6.53 | 7.56 | 6.81 | 7.12 | 7.66 | 6.62 | 7.05 | 0.48 | 6.8 | 70.5 |
| 氟苯尼考 | 7.70 | 7.43 | 7.45 | 7.04 | 7.62 | 6.22 | 7.24 | 0.55 | 7.6 | 72.4 |
| 甲砜霉素 | 6.83 | 6.98 | 5.42 | 7.34 | 8.33 | 5.85 | 6.79 | 1.10 | 16 | 67.9 |

表1-24 土壤实际样品加标（高浓度）

验证单位：四川省宜宾生态环境监测中心站 测试日期： 2024.11.18

| 目标化  合物 | 测定结果（µg/kg） | | | | | | 平均值  （µg/kg） | 标准偏差  （µg/kg） | 相对标准  偏差（%） | 回收率  （%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 氯霉素 | 63.8 | 63.6 | 68.5 | 66.9 | 66.8 | 61.6 | 65.2 | 2.6 | 4.0 | 72.4 |
| 氟苯尼考 | 66.1 | 58.7 | 66.5 | 67.3 | 63.8 | 57.7 | 63.4 | 4.2 | 6.6 | 70.4 |
| 甲砜霉素 | 63.1 | 58.1 | 62.7 | 69.1 | 61.9 | 59.5 | 62.4 | 3.8 | 6.1 | 69.3 |

表1-25 沉积物实际样品加标（低浓度）

验证单位：四川省宜宾生态环境监测中心站 测试日期： 2024.11.18

| 目标化  合物 | 测定结果（µg/kg） | | | | | | 平均值  （µg/kg） | 标准偏差  （µg/kg） | 相对标准  偏差（%） | 回收率  （%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 氯霉素 | 1.49 | 1.20 | 1.57 | 1.21 | 1.10 | 1.35 | 1.32 | 0.18 | 14 | 66.0 |
| 氟苯尼考 | 1.08 | 0.880 | 1.23 | 0.890 | 0.820 | 1.20 | 1.02 | 0.18 | 17 | 50.8 |
| 甲砜霉素 | 1.01 | 1.16 | 0.72 | 1.04 | 1.07 | 0.74 | 0.957 | 0.18 | 19 | 47.8 |

表1-26 沉积物实际样品加标（中浓度）

验证单位：四川省宜宾生态环境监测中心站 测试日期： 2024.11.18

| 目标化  合物 | 测定结果（µg/kg） | | | | | | 平均值  （µg/kg） | 标准偏差  （µg/kg） | 相对标准  偏差（%） | 回收率  （%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 氯霉素 | 8.19 | 9.55 | 9.03 | 8.06 | 8.57 | 9.72 | 8.85 | 0.70 | 7.9 | 88.5 |
| 氟苯尼考 | 8.34 | 10.10 | 7.66 | 7.16 | 7.25 | 9.38 | 8.32 | 1.20 | 14 | 83.2 |
| 甲砜霉素 | 8.04 | 8.81 | 7.36 | 7.65 | 9.11 | 7.96 | 8.16 | 0.68 | 8.3 | 81.6 |

表1-27 沉积物实际样品加标（高浓度）

验证单位：四川省宜宾生态环境监测中心站 测试日期： 2024.11.18

| 目标化  合物 | 测定结果（µg/kg） | | | | | | 平均值  （µg/kg） | 标准偏差  （µg/kg） | 相对标准  偏差（%） | 回收率  （%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 氯霉素 | 51.1 | 53.4 | 56.4 | 53.7 | 52.0 | 55.4 | 53.7 | 1.8 | 3.4 | 59.6 |
| 氟苯尼考 | 52.6 | 53.7 | 51.5 | 52.5 | 50.8 | 53.6 | 52.5 | 1.0 | 2.0 | 58.3 |
| 甲砜霉素 | 46.1 | 54.3 | 56.2 | 51.8 | 51.0 | 47.6 | 51.2 | 3.5 | 6.9 | 56.9 |

表1-28 低浓度空白加标样品

验证单位： 青海省生态环境监测中心

测试日期： 2024.12.19

| 目标化  合物 | 测定结果（µg/kg） | | | | | | 平均值  （µg/kg） | 标准偏差  （µg/kg） | 相对标准  偏差（%） | 回收率  （%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 氯霉素 | 1.10 | 0.986 | 0.839 | 1.10 | 1.07 | 1.28 | 1.06 | 0.15 | 14 | 53.1 |
| 氟苯尼考 | 1.12 | 1.23 | 1.31 | 1.18 | 1.15 | 0.905 | 1.15 | 0.14 | 12 | 57.5 |
| 甲砜霉素 | 1.21 | 1.23 | 1.07 | 1.08 | 1.09 | 1.06 | 1.12 | 0.08 | 6.9 | 56.2 |

表1-29 中浓度空白加标样品

验证单位： 青海省生态环境监测中心 测试日期： 2024.12.19

| 目标化  合物 | 测定结果（µg/kg） | | | | | | 平均值  （µg/kg） | 标准偏差  （µg/kg） | 相对标准  偏差（%） | 回收率  （%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 氯霉素 | 7.34 | 6.97 | 7.48 | 7.11 | 7.35 | 6.80 | 7.18 | 0.26 | 3.6 | 71.8 |
| 氟苯尼考 | 7.48 | 6.82 | 7.61 | 7.33 | 7.43 | 7.26 | 7.32 | 0.28 | 3.8 | 73.2 |
| 甲砜霉素 | 7.30 | 7.04 | 7.59 | 6.98 | 7.65 | 7.14 | 7.28 | 0.28 | 3.9 | 72.8 |

表1-30 高浓度空白加标样品

验证单位： 青海省生态环境监测中心

测试日期： 2024.12.19

| 目标化  合物 | 测定结果（µg/kg） | | | | | | 平均值  （µg/kg） | 标准偏差  （µg/kg） | 相对标准  偏差（%） | 回收率  （%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 氯霉素 | 64.4 | 62.1 | 59.8 | 62.8 | 58.9 | 66.6 | 62.5 | 2.9 | 4.6 | 69.4 |
| 氟苯尼考 | 62.7 | 58.7 | 62.3 | 64.5 | 60.4 | 64.4 | 62.2 | 2.3 | 3.6 | 69.1 |
| 甲砜霉素 | 59.8 | 59.2 | 60.0 | 59.3 | 56.4 | 62.1 | 59.5 | 1.8 | 3.1 | 66.1 |

表1-31 土壤实际样品加标（低浓度）

验证单位： 青海省生态环境监测中心

测试日期： 2024.12.19

| 目标化  合物 | 测定结果（µg/kg） | | | | | | 平均值  （µg/kg） | 标准偏差  （µg/kg） | 相对标准  偏差（%） | 回收率  （%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 氯霉素 | 1.16 | 1.26 | 1.19 | 1.16 | 1.17 | 1.10 | 1.17 | 0.05 | 4.3 | 58.7 |
| 氟苯尼考 | 1.20 | 1.36 | 1.26 | 1.25 | 1.22 | 1.15 | 1.24 | 0.07 | 5.7 | 62.0 |
| 甲砜霉素 | 1.18 | 1.31 | 1.26 | 1.20 | 1.24 | 1.12 | 1.22 | 0.07 | 5.4 | 60.9 |

表1-32 土壤实际样品加标（中浓度）

验证单位： 青海省生态环境监测中心

测试日期： 2024.12.19

| 目标化  合物 | 测定结果（µg/kg） | | | | | | 平均值  （µg/kg） | 标准偏差  （µg/kg） | 相对标准  偏差（%） | 回收率  （%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 氯霉素 | 7.64 | 6.60 | 8.36 | 6.88 | 6.33 | 6.62 | 7.07 | 0.77 | 11 | 70.7 |
| 氟苯尼考 | 7.29 | 6.33 | 9.21 | 6.77 | 5.36 | 6.32 | 6.88 | 1.31 | 19 | 68.8 |
| 甲砜霉素 | 7.33 | 5.96 | 8.78 | 6.45 | 5.88 | 5.69 | 6.68 | 1.19 | 18 | 66.8 |

表1-33 土壤实际样品加标（高浓度）

验证单位： 青海省生态环境监测中心

测试日期： 2024.12.19

| 目标化  合物 | 测定结果（µg/kg） | | | | | | 平均值  （µg/kg） | 标准偏差  （µg/kg） | 相对标准  偏差（%） | 回收率  （%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 氯霉素 | 63.7 | 65.3 | 63.8 | 58.6 | 58.0 | 68.8 | 63.0 | 4.1 | 6.6 | 70.0 |
| 氟苯尼考 | 59.5 | 63.8 | 62.1 | 53.3 | 55.1 | 59.9 | 59.0 | 4.1 | 6.9 | 65.5 |
| 甲砜霉素 | 54.8 | 55.1 | 53.6 | 51.9 | 52.6 | 55.6 | 53.9 | 1.5 | 2.7 | 59.9 |

表1-34 沉积物实际样品加标（低浓度）

验证单位： 青海省生态环境监测中心

测试日期： 2024.12.19

| 目标化  合物 | 测定结果（µg/kg） | | | | | | 平均值  （µg/kg） | 标准偏差  （µg/kg） | 相对标准  偏差（%） | 回收率  （%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 氯霉素 | 1.03 | 0.95 | 1.05 | 1.07 | 1.01 | 1.19 | 1.05 | 0.08 | 7.5 | 52.5 |
| 氟苯尼考 | 1.10 | 0.965 | 1.01 | 1.10 | 1.06 | 1.23 | 1.08 | 0.09 | 8.5 | 53.8 |
| 甲砜霉素 | 1.12 | 0.958 | 1.00 | 1.07 | 0.940 | 1.13 | 1.04 | 0.08 | 8.1 | 51.9 |

表1-35 沉积物实际样品加标（中浓度）

验证单位： 青海省生态环境监测中心

测试日期： 2024.12.19

| 目标化  合物 | 测定结果（µg/kg） | | | | | | 平均值  （µg/kg） | 标准偏差  （µg/kg） | 相对标准  偏差（%） | 回收率  （%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 氯霉素 | 7.05 | 7.21 | 7.05 | 7.25 | 7.58 | 6.70 | 7.14 | 0.29 | 4.1 | 71.4 |
| 氟苯尼考 | 7.23 | 7.23 | 6.99 | 7.06 | 7.34 | 6.93 | 7.13 | 0.16 | 2.3 | 71.3 |
| 甲砜霉素 | 6.29 | 7.27 | 6.47 | 7.07 | 7.48 | 6.93 | 6.92 | 0.46 | 6.6 | 69.2 |

表1-36 沉积物实际样品加标（高浓度）

验证单位： 青海省生态环境监测中心

测试日期： 2024.12.19

| 目标化  合物 | 测定结果（µg/kg） | | | | | | 平均值  （µg/kg） | 标准偏差  （µg/kg） | 相对标准  偏差（%） | 回收率  （%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 氯霉素 | 61.0 | 52.7 | 58.0 | 60.7 | 58.2 | 51.2 | 57.0 | 3.7 | 6.6 | 63.3 |
| 氟苯尼考 | 60.3 | 57.2 | 58.0 | 60.2 | 56.0 | 54.5 | 57.7 | 2.1 | 3.6 | 64.1 |
| 甲砜霉素 | 59.6 | 62.1 | 63.5 | 55.1 | 60.2 | 59.5 | 60.0 | 2.6 | 4.4 | 66.7 |

表1-37 低浓度空白加标样品

验证单位：广西壮族自治区生态环境监测中心

测试日期： 2024.12.31

| 目标化  合物 | 测定结果（µg/kg） | | | | | | 平均值  （µg/kg） | 标准偏差  （µg/kg） | 相对标准  偏差（%） | 回收率  （%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 氯霉素 | 1.48 | 1.34 | 1.09 | 1.03 | 1.22 | 1.07 | 1.21 | 0.18 | 15 | 60.3 |
| 氟苯尼考 | 1.17 | 0.960 | 1.14 | 1.09 | 1.15 | 1.13 | 1.11 | 0.08 | 6.9 | 55.3 |
| 甲砜霉素 | 1.04 | 1.18 | 1.06 | 1.03 | 1.12 | 1.22 | 1.11 | 0.08 | 7.1 | 55.4 |

表1-38 中浓度空白加标样品

验证单位：广西壮族自治区生态环境监测中心

测试日期：2024.12.31

| 目标化  合物 | 测定结果（µg/kg） | | | | | | 平均值  （µg/kg） | 标准偏差  （µg/kg） | 相对标准  偏差（%） | 回收率  （%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 氯霉素 | 8.30 | 8.20 | 8.60 | 8.80 | 8.50 | 7.90 | 8.38 | 0.32 | 3.8 | 83.8 |
| 氟苯尼考 | 8.40 | 8.00 | 7.90 | 8.10 | 8.60 | 8.20 | 8.20 | 0.26 | 3.2 | 82.0 |
| 甲砜霉素 | 8.20 | 7.60 | 7.50 | 7.70 | 8.20 | 7.90 | 7.85 | 0.30 | 3.8 | 78.5 |

表1-39 高浓度空白加标样品

验证单位：广西壮族自治区生态环境监测中心

测试日期：2024.12.31

| 目标化  合物 | 测定结果（µg/kg） | | | | | | 平均值  （µg/kg） | 标准偏差  （µg/kg） | 相对标准  偏差（%） | 回收率  （%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 氯霉素 | 68.7 | 72.3 | 68.9 | 67.5 | 71.2 | 65.7 | 69.1 | 2.4 | 3.5 | 76.7 |
| 氟苯尼考 | 72.0 | 72.3 | 69.3 | 66.9 | 73.4 | 67.3 | 70.2 | 2.8 | 3.9 | 78.0 |
| 甲砜霉素 | 67.4 | 68.0 | 64.2 | 64.5 | 69.2 | 63.2 | 66.1 | 2.4 | 3.7 | 73.4 |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

表1-40 土壤实际样品加标（低浓度）

验证单位：广西壮族自治区生态环境监测中心

测试日期：2024.12.31

| 目标化  合物 | 测定结果（µg/kg） | | | | | | 平均值  （µg/kg） | 标准偏差  （µg/kg） | 相对标准  偏差（%） | 回收率  （%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 氯霉素 | 1.30 | 1.30 | 1.50 | 1.20 | 1.10 | 1.20 | 1.27 | 0.14 | 10.8 | 63.3 |
| 氟苯尼考 | 1.40 | 1.20 | 1.10 | 1.20 | 1.10 | 1.20 | 1.20 | 0.11 | 9.1 | 60.0 |
| 甲砜霉素 | 1.30 | 1.10 | 1.40 | 1.20 | 1.10 | 1.10 | 1.20 | 0.13 | 10.5 | 60.0 |

表1-41 土壤实际样品加标（中浓度）

验证单位：广西壮族自治区生态环境监测中心

测试日期：2024.12.31

| 目标化  合物 | 测定结果（µg/kg） | | | | | | 平均值  （µg/kg） | 标准偏差  （µg/kg） | 相对标准  偏差（%） | 回收率  （%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 氯霉素 | 9.20 | 8.00 | 8.00 | 7.40 | 7.40 | 7.70 | 7.95 | 0.67 | 8.4 | 79.5 |
| 氟苯尼考 | 8.90 | 8.00 | 7.80 | 7.80 | 7.60 | 7.00 | 7.85 | 0.62 | 7.9 | 78.5 |
| 甲砜霉素 | 8.20 | 7.00 | 7.50 | 7.10 | 7.20 | 6.50 | 7.25 | 0.57 | 7.9 | 72.5 |

表1-42 土壤实际样品加标（高浓度）

验证单位：广西壮族自治区生态环境监测中心

测试日期：2024.12.31

| 目标化  合物 | 测定结果（µg/kg） | | | | | | 平均值  （µg/kg） | 标准偏差  （µg/kg） | 相对标准  偏差（%） | 回收率  （%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 氯霉素 | 74.2 | 73.4 | 74.4 | 79.6 | 70.9 | 77.0 | 74.9 | 3.0 | 4.0 | 83.2 |
| 氟苯尼考 | 76.3 | 73.4 | 76.7 | 79.2 | 75.4 | 77.1 | 76.4 | 1.9 | 2.5 | 84.8 |
| 甲砜霉素 | 70.6 | 67.9 | 71.5 | 75.3 | 67.8 | 69.4 | 70.4 | 2.8 | 4.0 | 78.2 |

表1-43 沉积物实际样品加标（低浓度）

验证单位：广西壮族自治区生态环境监测中心

测试日期：2024.12.31

| 目标化  合物 | 测定结果（µg/kg） | | | | | | 平均值  （µg/kg） | 标准偏差  （µg/kg） | 相对标准  偏差（%） | 回收率  （%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 氯霉素 | 1.30 | 1.20 | 0.90 | 1.10 | 1.10 | 1.30 | 1.15 | 0.15 | 13 | 57.5 |
| 氟苯尼考 | 1.20 | 1.10 | 1.00 | 1.20 | 1.00 | 1.10 | 1.10 | 0.09 | 8.1 | 55.0 |
| 甲砜霉素 | 1.20 | 1.10 | 0.90 | 1.00 | 0.900 | 1.10 | 1.03 | 0.12 | 12 | 51.7 |

表1-44 沉积物实际样品加标（中浓度）

验证单位：广西壮族自治区生态环境监测中心

测试日期：2024.12.31

| 目标化  合物 | 测定结果（µg/kg） | | | | | | 平均值  （µg/kg） | 标准偏差  （µg/kg） | 相对标准  偏差（%） | 回收率  （%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 氯霉素 | 10.4 | 9.80 | 8.90 | 9.60 | 8.80 | 10.2 | 9.62 | 0.66 | 6.8 | 96.2 |
| 氟苯尼考 | 10.2 | 10.2 | 10.3 | 9.50 | 10.0 | 9.80 | 10.0 | 0.30 | 3.0 | 100 |
| 甲砜霉素 | 9.70 | 10.1 | 9.50 | 9.00 | 8.80 | 9.20 | 9.38 | 0.48 | 5.1 | 93.8 |

表1-45 沉积物实际样品加标（高浓度）

验证单位：广西壮族自治区生态环境监测中心

测试日期：2024.12.31

| 目标化  合物 | 测定结果（µg/kg） | | | | | | 平均值  （µg/kg） | 标准偏差  （µg/kg） | 相对标准  偏差（%） | 回收率  （%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 氯霉素 | 66.6 | 66.5 | 64.3 | 67.2 | 59.6 | 60.6 | 64.1 | 3.0 | 4.7 | 71.3 |
| 氟苯尼考 | 68.8 | 69.8 | 67.5 | 72.4 | 62.3 | 65.1 | 67.7 | 3.3 | 4.8 | 75.2 |
| 甲砜霉素 | 61.5 | 62.3 | 59.2 | 62.8 | 53.8 | 57.9 | 59.6 | 3.1 | 5.2 | 66.2 |

表1-46 低浓度空白加标样品

验证单位：四川省生态环境监测总站

测试日期： 2024.12.17

| 目标化  合物 | 测定结果（µg/kg） | | | | | | 平均值  （µg/kg） | 标准偏差  （µg/kg） | 相对标准  偏差（%） | 回收率  （%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 氯霉素 | 0.809 | 0.865 | 0.915 | 0.853 | 0.872 | 0.762 | 0.846 | 0.05 | 6.3 | 42.3 |
| 氟苯尼考 | 0.783 | 0.792 | 0.783 | 0.831 | 0.854 | 0.952 | 0.833 | 0.07 | 7.8 | 41.6 |
| 甲砜霉素 | 0.722 | 0.922 | 0.914 | 0.811 | 0.826 | 0.893 | 0.848 | 0.08 | 9.1 | 42.4 |

表1-47 中浓度空白加标样品

验证单位：四川省生态环境监测总站

测试日期： 2024.12.17

| 目标化  合物 | 测定结果（µg/kg） | | | | | | 平均值  （µg/kg） | 标准偏差  （µg/kg） | 相对标准  偏差（%） | 回收率  （%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 氯霉素 | 7.90 | 8.49 | 9.66 | 7.92 | 8.05 | 7.95 | 8.33 | 0.69 | 8.3 | 83.3 |
| 氟苯尼考 | 10.2 | 10.4 | 12.5 | 10.6 | 10.6 | 10.3 | 10.8 | 0.86 | 8.0 | 108 |
| 甲砜霉素 | 6.76 | 6.54 | 7.11 | 6.09 | 6.15 | 6.65 | 6.55 | 0.38 | 5.9 | 65.5 |

表1-48 高浓度空白加标样品

验证单位：四川省生态环境监测总站

| 目标化  合物 | 测定结果（µg/kg） | | | | | | 平均值  （µg/kg） | 标准偏差  （µg/kg） | 相对标准  偏差（%） | 回收率  （%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 氯霉素 | 69.1 | 67.9 | 71.0 | 67.9 | 67.8 | 64.5 | 68.0 | 2.1 | 3.1 | 75.6 |
| 氟苯尼考 | 78.9 | 81.5 | 79.2 | 76.2 | 80.0 | 76.4 | 78.7 | 2.1 | 2.6 | 87.4 |
| 甲砜霉素 | 61.5 | 62.1 | 63.8 | 63.0 | 64.3 | 59.7 | 62.4 | 1.7 | 2.7 | 69.3 |

测试日期： 2024.12.17

表1-49 土壤实际样品加标（低浓度）

验证单位：四川省生态环境监测总站

测试日期： 2024.12.17

| 目标化  合物 | 测定结果（µg/kg） | | | | | | 平均值  （µg/kg） | 标准偏差  （µg/kg） | 相对标准  偏差（%） | 回收率  （%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 氯霉素 | 0.850 | 0.918 | 0.823 | 0.870 | 0.832 | 0.899 | 0.865 | 0.04 | 4.3 | 43.3 |
| 氟苯尼考 | 1.35 | 1.47 | 1.41 | 1.42 | 1.40 | 1.47 | 1.42 | 0.05 | 3.2 | 71.0 |
| 甲砜霉素 | 0.892 | 0.946 | 0.872 | 0.880 | 0.876 | 0.849 | 0.886 | 0.03 | 3.7 | 44.3 |

表1-50 土壤实际样品加标（中浓度）

验证单位：四川省生态环境监测总站

测试日期： 2024.12.17

| 目标化  合物 | 测定结果（µg/kg） | | | | | | 平均值  （µg/kg） | 标准偏差  （µg/kg） | 相对标准  偏差（%） | 回收率  （%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 氯霉素 | 6.87 | 7.68 | 7.67 | 8.36 | 7.03 | 7.46 | 7.51 | 0.53 | 7.1 | 75.1 |
| 氟苯尼考 | 8.63 | 9.56 | 9.18 | 10.50 | 8.56 | 8.99 | 9.24 | 0.72 | 7.8 | 92.4 |
| 甲砜霉素 | 6.33 | 6.80 | 7.03 | 7.78 | 6.54 | 6.72 | 6.87 | 0.51 | 7.4 | 68.7 |

表1-51 土壤实际样品加标（高浓度）

验证单位：四川省生态环境监测总站

测试日期： 2024.12.17

| 目标化  合物 | 测定结果（µg/kg） | | | | | | 平均值  （µg/kg） | 标准偏差  （µg/kg） | 相对标准  偏差（%） | 回收率  （%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 氯霉素 | 68.5 | 68.7 | 73.6 | 70.5 | 72.1 | 78.9 | 72.1 | 3.9 | 5.4 | 80.1 |
| 氟苯尼考 | 73.9 | 75.1 | 81.5 | 79.8 | 84.6 | 86.3 | 80.2 | 5.0 | 6.2 | 89.1 |
| 甲砜霉素 | 60.6 | 61.0 | 63.2 | 60.2 | 66.3 | 67.2 | 63.1 | 3.0 | 4.8 | 70.1 |

表1-52 沉积物实际样品加标（低浓度）

验证单位：四川省生态环境监测总站

测试日期：2024.12.17

| 目标化  合物 | 测定结果（µg/kg） | | | | | | 平均值  （µg/kg） | 标准偏差  （µg/kg） | 相对标准  偏差（%） | 回收率  （%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 氯霉素 | 0.854 | 0.798 | 0.921 | 0.982 | 0.752 | 0.796 | 0.851 | 0.09 | 10 | 42.5 |
| 氟苯尼考 | 1.22 | 1.00 | 1.01 | 1.11 | 1.17 | 1.08 | 1.10 | 0.09 | 8.0 | 54.9 |
| 甲砜霉素 | 0.78 | 0.77 | 0.82 | 0.76 | 0.94 | 0.97 | 0.84 | 0.09 | 11 | 41.9 |

表1-53 沉积物实际样品加标（中浓度）

验证单位：四川省生态环境监测总站

测试日期： 2024.12.17

| 目标化  合物 | 测定结果（µg/kg） | | | | | | 平均值  （µg/kg） | 标准偏差  （µg/kg） | 相对标准  偏差（%） | 回收率  （%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 氯霉素 | 9.50 | 9.82 | 8.91 | 8.62 | 9.17 | 8.76 | 9.13 | 0.46 | 5.0 | 91.3 |
| 氟苯尼考 | 10.4 | 11.2 | 12.8 | 9.68 | 12.4 | 10.6 | 11.2 | 1.21 | 11 | 112 |
| 甲砜霉素 | 8.11 | 8.62 | 7.95 | 7.95 | 7.75 | 7.57 | 7.99 | 0.36 | 4.5 | 79.9 |

表1-54 沉积物实际样品加标（高浓度）

验证单位：四川省生态环境监测总站

测试日期： 2024.12.17

| 目标化  合物 | 测定结果（µg/kg） | | | | | | 平均值  （µg/kg） | 标准偏差  （µg/kg） | 相对标准  偏差（%） | 回收率  （%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 氯霉素 | 52.9 | 65.7 | 61.0 | 56.8 | 57.2 | 57.7 | 58.6 | 4.0 | 6.8 | 65.1 |
| 氟苯尼考 | 56.4 | 65.4 | 44.7 | 48.4 | 55.2 | 56.2 | 54.4 | 6.6 | 12 | 60.4 |
| 甲砜霉素 | 46.5 | 54.7 | 50.5 | 47.6 | 45.2 | 48.7 | 48.9 | 3.1 | 6.3 | 54.3 |

表1-55 低浓度空白加标样品

验证单位： 河北省生态环境监测中心

测试日期： 2024.12.4-12.11

| 目标化  合物 | 测定结果（µg/kg） | | | | | | 平均值  （µg/kg） | 标准偏差  （µg/kg） | 相对标准  偏差（%） | 回收率  （%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 氯霉素 | 1.03 | 0.980 | 0.920 | 1.11 | 1.07 | 1.01 | 1.02 | 0.07 | 6.6 | 51.0 |
| 氟苯尼考 | 2.05 | 2.02 | 1.96 | 1.94 | 2.13 | 1.73 | 1.97 | 0.14 | 6.9 | 98.6 |
| 甲砜霉素 | 1.45 | 1.39 | 1.13 | 1.35 | 1.37 | 1.19 | 1.31 | 0.12 | 9.5 | 65.7 |

表1-56 中浓度空白加标样品

验证单位： 河北省生态环境监测中心

测试日期： 2024.12.5-12.6

| 目标化  合物 | 测定结果（µg/kg） | | | | | | 平均值  （µg/kg） | 标准偏差  （µg/kg） | 相对标准  偏差（%） | 回收率  （%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 氯霉素 | 7.55 | 7.89 | 7.50 | 7.42 | 6.92 | 7.34 | 7.44 | 0.32 | 4.2 | 74.4 |
| 氟苯尼考 | 7.93 | 8.43 | 7.55 | 7.78 | 7.26 | 7.66 | 7.77 | 0.40 | 5.1 | 77.7 |
| 甲砜霉素 | 4.77 | 4.93 | 4.30 | 4.56 | 4.22 | 4.74 | 4.59 | 0.28 | 6.1 | 45.9 |

表1-57 高浓度空白加标样品

验证单位： 河北省生态环境监测中心

测试日期： 2024.12.5-12.6

| 目标化  合物 | 测定结果（µg/kg） | | | | | | 平均值  （µg/kg） | 标准偏差  （µg/kg） | 相对标准  偏差（%） | 回收率  （%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 氯霉素 | 70.1 | 71.6 | 69.2 | 71.2 | 70.2 | 71.4 | 70.6 | 0.9 | 1.3 | 78.5 |
| 氟苯尼考 | 73.5 | 74.6 | 71.8 | 74.4 | 72.2 | 74.2 | 73.5 | 1.2 | 1.6 | 81.6 |
| 甲砜霉素 | 49.8 | 49.1 | 46.8 | 49.1 | 48.2 | 51.4 | 49.1 | 1.5 | 3.1 | 54.5 |

表1-58 土壤实际样品加标（低浓度）

验证单位： 河北省生态环境监测中心

测试日期： 2024.12.5-12.6

| 目标化  合物 | 测定结果（µg/kg） | | | | | | 平均值  （µg/kg） | 标准偏差  （µg/kg） | 相对标准  偏差（%） | 回收率  （%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 氯霉素 | 1.04 | 1.14 | 1.19 | 1.01 | 0.80 | 0.94 | 1.02 | 0.14 | 13.8 | 51.0 |
| 氟苯尼考 | 1.96 | 1.94 | 2.02 | 2.01 | 1.90 | 1.89 | 1.95 | 0.05 | 2.8 | 97.7 |
| 甲砜霉素 | 1.44 | 1.46 | 1.47 | 1.30 | 1.49 | 1.40 | 1.43 | 0.07 | 4.8 | 71.3 |

表1-59 土壤实际样品加标（中浓度）

验证单位： 河北省生态环境监测中心

测试日期： 2024.12.5-12.6

| 目标化  合物 | 测定结果（µg/kg） | | | | | | 平均值  （µg/kg） | 标准偏差  （µg/kg） | 相对标准  偏差（%） | 回收率  （%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 氯霉素 | 6.54 | 6.63 | 5.80 | 6.03 | 6.45 | 5.94 | 6.23 | 0.35 | 5.6 | 62.3 |
| 氟苯尼考 | 7.04 | 7.16 | 6.33 | 6.43 | 6.63 | 6.49 | 6.68 | 0.34 | 5.1 | 66.8 |
| 甲砜霉素 | 4.29 | 4.34 | 4.05 | 4.04 | 4.31 | 4.21 | 4.21 | 0.13 | 3.1 | 42.1 |

表1-60 土壤实际样品加标（高浓度）

验证单位： 河北省生态环境监测中心

测试日期： 2024.12.5-12.6

| 目标化  合物 | 测定结果（µg/kg） | | | | | | 平均值  （µg/kg） | 标准偏差  （µg/kg） | 相对标准  偏差（%） | 回收率  （%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 氯霉素 | 70.5 | 74.3 | 70.5 | 69.5 | 76.7 | 66.3 | 71.3 | 3.7 | 5.2 | 79.2 |
| 氟苯尼考 | 73.2 | 78.3 | 73.7 | 73.4 | 80.9 | 70.3 | 75.0 | 3.9 | 5.2 | 83.3 |
| 甲砜霉素 | 47.1 | 49.1 | 45.8 | 48.4 | 53.9 | 47.8 | 48.7 | 2.8 | 5.7 | 54.1 |

表1-61 沉积物实际样品加标（低浓度）

验证单位： 河北省生态环境监测中心

测试日期： 2024.12.5-12.6

| 目标化  合物 | 测定结果（µg/kg） | | | | | | 平均值  （µg/kg） | 标准偏差  （µg/kg） | 相对标准  偏差（%） | 回收率  （%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 氯霉素 | 1.05 | 0.87 | 0.87 | 1.09 | 0.990 | 0.990 | 0.977 | 0.09 | 9.3 | 48.8 |
| 氟苯尼考 | 1.92 | 1.80 | 1.90 | 1.96 | 1.91 | 1.95 | 1.91 | 0.06 | 3.0 | 95.3 |
| 甲砜霉素 | 1.28 | 1.29 | 1.15 | 1.22 | 1.29 | 1.28 | 1.25 | 0.06 | 4.5 | 62.6 |

表1-62 沉积物实际样品加标（中浓度）

验证单位： 河北省生态环境监测中心

测试日期： 2024.12.5-12.6

| 目标化  合物 | 测定结果（µg/kg） | | | | | | 平均值  （µg/kg） | 标准偏差  （µg/kg） | 相对标准  偏差（%） | 回收率  （%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 氯霉素 | 8.35 | 9.09 | 8.49 | 7.77 | 7.03 | 7.68 | 8.07 | 0.72 | 9.0 | 80.7 |
| 氟苯尼考 | 8.60 | 9.16 | 8.65 | 8.21 | 7.52 | 8.19 | 8.39 | 0.55 | 6.6 | 83.9 |
| 甲砜霉素 | 4.71 | 4.07 | 4.27 | 4.19 | 4.12 | 4.19 | 4.26 | 0.23 | 5.4 | 42.6 |

表1-63 沉积物实际样品加标（高浓度）

验证单位： 河北省生态环境监测中心

测试日期： 2024.12.5-12.6

| 目标化  合物 | 测定结果（µg/kg） | | | | | | 平均值  （µg/kg） | 标准偏差  （µg/kg） | 相对标准  偏差（%） | 回收率  （%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 氯霉素 | 52.3 | 62.1 | 56.2 | 59.6 | 55.2 | 59.7 | 57.5 | 3.3 | 5.7 | 63.9 |
| 氟苯尼考 | 55.2 | 65.2 | 60.1 | 63.4 | 57.7 | 61.6 | 60.5 | 3.4 | 5.6 | 67.3 |
| 甲砜霉素 | 49.4 | 43.5 | 39.5 | 33.9 | 50.2 | 41.9 | 43.1 | 5.6 | 13.0 | 47.9 |

2 方法验证数据汇总

2.1 校准控制指标汇总

6家实验室校准控制指标汇总如表2-1所示。

表2-1 校准数据汇总

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 验证单位 | 标准曲线  相关系数范围 | 平均响应因子相对  标准偏差范围(%) |
| 湖北省生态环境  监测中心站 | 0.996~0.997 | 7.0~12.5 |
| 四川省宜宾生态  环境监测中心站 | 0.998~0.999 | 8.0~11 |
| 青海省生态环境监测中心 | 0.995~0.998 | 5.9~9.0 |
| 广西壮族自治区生态环境监测中心 | 0.998~0.999 | 9.5~14.8 |
| 河北省生态环境监测中心 | 0.996~0.998 | 5.1~8.7 |
| 四川省生态环境监测总站 | 0.998~0.9998 | 16.7~18.7 |

结论：6家实验室，线性相关系数为0.992 ~0.9998，平均响应因子相对标准偏差范围为5.1%~18.7%。

2.2 检出限、测定下限数据汇总

6家实验室测定方法的检出限和测定下限，数据如表2-2所示。

表2-2 方法检出限、测定下限汇总表

| 目标  化合物 | 实验室编号 | 检出限（µg/kg） | 测定下限（µg/kg） | 方法检出限（µg/kg） | 方法测定下限（µg/kg） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 氯霉素 | 1 | 0.35 | 1.39 | 0.56 | 2.8 |
| 2 | 0.34 | 1.37 |
| 3 | 0.42 | 1.69 |
| 4 | 0.56 | 2.25 |
| 5 | 0.15 | 0.61 |
| 6 | 0.21 | 0.84 |
| 氟苯尼考 | 1 | 0.36 | 1.45 | 0.40 | 1.6 |
| 2 | 0.27 | 1.08 |
| 3 | 0.40 | 1.60 |
| 4 | 0.28 | 1.11 |
| 5 | 0.19 | 0.75 |
| 6 | 0.40 | 1.60 |
| 甲砜霉素 | 1 | 0.34 | 1.36 | 0.36 | 1.4 |
| 2 | 0.28 | 1.11 |
| 3 | 0.25 | 0.99 |
| 4 | 0.30 | 1.18 |
| 5 | 0.24 | 0.94 |
| 6 | 0.36 | 1.46 |

结论：6家实验室进行检出限和测定下限的测定，检出限为0.36µg/kg~0.56µg/kg，测定下限为1.4µg/kg~2.8µg/kg。

2.3 准确度数据汇总

6家实验室，分别对高、中、低3种浓度的空白加标、土壤以及沉积物实际进行了准确度测试，汇总数据见表2-3~表2-4。

方法的精密度数据见表C.1，正确度数据见表C.2。

表 C.1 方法精密度

| 化合物 | 样品类型 | 加标浓度（µg/kg） | 实验室内  相对标准偏差（%） | 实验室间  相对标准偏差  （%） | 重复性限  （µg/kg） | 再现性限（µg/kg） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 氯霉素 | 石英砂 | 2.00 | 6.3~15 | 14 | 0.3 | 0.5 |
| 50.0 | 3.6-10 | 6.7 | 1.4 | 1.9 |
| 90.0 | 1.3-6.5 | 6.3 | 8.1 | 14 |
| 土壤 | 2.00 | 4.3-14 | 13 | 0.3 | 0.5 |
| 50.0 | 5.6-11 | 8.6 | 1.7 | 2.3 |
| 90.0 | 4.0-8.7 | 6.4 | 11 | 16 |
| 沉积物 | 2.00 | 7.5-14 | 19 | 0.4 | 0.6 |
| 50.0 | 4.1-9.0 | 10 | 1.8 | 3.0 |
| 90.0 | 3.4-6.8 | 7.1 | 8.9 | 14 |
| 氟苯尼考 | 石英砂 | 2.00 | 6.9-12 | 33 | 0.3 | 1.1 |
| 50.0 | 3.2-9.1 | 15 | 1.6 | 3.8 |
| 90.0 | 1.6-6.2 | 10 | 7.8 | 21 |
| 土壤 | 2.00 | 2.8-12 | 21 | 0.3 | 0.8 |
| 50.0 | 5.1-19 | 12 | 2.2 | 3.3 |
| 90.0 | 2.5-8.7 | 12 | 12 | 26 |
| 沉积物 | 2.00 | 3.0-17 | 28 | 0.4 | 0.6 |
| 50.0 | 2.3-14 | 16 | 2.2 | 4.5 |
| 90.0 | 2.0-12 | 11 | 10 | 21 |
| 甲砜霉素 | 石英砂 | 2.00 | 6.9-11 | 14 | 0.27 | 0.49 |
| 50.0 | 3.9-10 | 17 | 1.2 | 3.3 |
| 90.0 | 2.7-11 | 9.5 | 9.0 | 18 |
| 土壤 | 2.00 | *3.7-20* | 17 | 0.4 | 0.6 |
| 50.0 | *3.1-19* | 17 | 2.4 | 3.8 |
| 90.0 | *2.7-9.9* | 13 | 9.8 | 23 |
| 沉积物 | 2.00 | 4.5-19 | 18 | 0.3 | 0.5 |
| 50.0 | 5.1-13 | 23 | 1.6 | 5.1 |
| 90.0 | 3.9-13 | 12 | 9.9 | 20 |

表 C.2 方法正确度

| 化合物 | 样品类型 | 加标浓度（µg/kg） | 原样浓度测定值（µg/kg） | 加标后浓度均值（µg/kg） | 加标回范围（%） | 加标回收率最终值（%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 氯霉素 | 石英砂 | 2.00 | N.D. | 1.1 | 42.3-62.9 | 54.3±15 |
| 50.0 | N.D. | 7.7 | 71.8-83.8 | 77.1±10 |
| 90.0 | N.D. | 66.7 | 67.1-18.5 | 74.1±9.4 |
| 土壤 | 2.00 | N.D. | 1.1 | 43.3-58.7 | 55.4±14 |
| 50.0 | N.D. | 7.3 | 62.3-79.5 | 72.6±12 |
| 90.0 | N.D. | 69.4 | 70.0-83.2 | 77.1±10 |
| 沉积物 | 2.00 | N.D. | 1.1 | 42.5-66.0 | 53.9±16 |
| 50.0 | N.D. | 8.6 | 71.4-96.2 | 86.4±18 |
| 90.0 | N.D. | 59.2 | 59.6-71.3 | 65.7±9.2 |
| 氟苯尼考 | 石英砂 | 2.00 | N.D. | 1.2 | 48.9-98.6 | 60.8±40 |
| 50.0 | N.D. | 8.3 | 73.2-108 | 83.3±24 |
| 90.0 | N.D. | 69.9 | 67.4-87.4 | 77.6±16 |
| 土壤 | 2.00 | N.D. | 1.4 | 60.0-97.7 | 69.1±30 |
| 50.0 | N.D. | 7.6 | 68.8-92.4 | 76.1±18 |
| 90.0 | N.D. | 71.4 | 65.5-89.1 | 78.4±18 |
| 沉积物 | 2.00 | N.D. | 1.2 | 50.8-95.3 | 60.9±34 |
| 50.0 | N.D. | 9.1 | 71.3-112 | 90.7±28 |
| 90.0 | N.D. | 60.3 | 58.3-76.6 | 67.0±15 |
| 甲砜霉素 | 石英砂 | 2.00 | N.D. | 1.09 | 42.4-65.7 | 54.4±15 |
| 50.0 | N.D. | 6.6 | 45.9-78.5 | 66.6±22 |
| 90.0 | N.D. | 59.5 | 54.5-73.4 | 66.1±13 |
| 土壤 | 2.00 | N.D. | 1.1 | 44.3-71.3 | 57.1±19 |
| 50.0 | N.D. | 6.3 | 42.1-72.5 | 63.1±22 |
| 90.0 | N.D. | 59.2 | 54.1-78.2 | 65.8±17 |
| 沉积物 | 2.00 | N.D. | 1.0 | 41.9-62.6 | 52.0±14 |
| 50.0 | N.D. | 7.4 | 42.6-93.8 | 74.1±34 |
| 90.0 | N.D. | 52.8 | 47.9-66.7 | 58.6±14 |

6家实验室，分别对2 µg/kg、10 µg/kg和90 µg/kg的空白加标样品进行了6次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为6.3 %~15 %、3.2 %~11 %和1.3 %~11 % ；实验室间相对标准偏差分别为14 %~33 %、6.7 %~17 %和6.3 %~10 %；重复性限分别为：0.27 µg/kg~0.34 µg/kg、1.2 µg/kg~1.6 µg/kg和7.8 µg/kg~9.0 µg/kg；再现性限分别为：0.49 µg/kg~1.1 µg/kg、1.9 µg/kg~3.8 µg/kg和14 µg/kg~21 µg/kg；加标回收率分别为41.6 %~98.6 %、45.9 %~108 %和54.5 %~87.4 %；加标回收率最终值分别为54.3 %±15 %~60.8 %±40 %、66.6 %±22 %~83.3 %±24 %和66.1 %±13 %~77.6 %±16 %。

6家实验室，分别对2 µg/kg、10 µg/kg和90 µg/kg的土壤样品进行了6次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为2.8 % ~20 %、3.1 %~19 %和2.5 % ~9.9 %；实验室间相对标准偏差分别为13 % ~21 %、8.6 %~17 %和6.4 %~13 %；重复性限分别为：0.26 µg/kg~0.35 µg/kg、1.7 µg/kg~2.4 µg/kg和9.8 µg/kg~13 µg/kg；再现性限分别为：0.49 µg/kg~0.85 µg/kg、2.4 µg/kg~3.8 µg/kg和16 µg/kg~26 µg/kg；加标回收率分别为43..3 ~97.7 %、42.1 %~92.4 %和54.1 %~89.1 %；加标回收率最终值分别为55.4 %±14 %~69.1 %±30 %、63.1 %±22 %~76.1 %±18 %和65.8 %±17 %~79.4 %±18 %。

6家实验室，分别对2 µg/kg、10 µg/kg和90 µg/kg的沉积物加标样品进行了6次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为3.0 %~19 %、2.3 %~15 %和2.0 %~13 %；实验室间相对标准偏差分别为14 %~28 %、10 %~23 %和7.0 %~12 %；重复性限分别为：0.29 µg/kg~0.37 µg/kg、1.7 µg/kg~2.2 µg/kg和8.9 µg/kg~9.93 µg/kg；再现性限分别为：0.50 µg/kg~0.98 µg/kg、3.0 µg/kg~5.1 µg/kg和14 µg/kg~21 µg/kg；加标回收率分别为41.9 % ~95.3 %、42.6 %~112 %和47.9 %~76.6 %；加标回收率最终值分别为52.0 %±14 %~60.9 %±34 %、74.1 %±34 %~90.7 %±28 %和58.6 %±14 %~67.0 %±15 %。

2.4 替代物回收率统计

6家实验室的替代物回收率统计见下表2-12。

表2-12 6家实验室替代物回收率统计

|  |  |
| --- | --- |
| 实验室编号 | 替代物回收率（%） |
| 1湖北 | 53.5~77.0 |
| 2宜宾 | 55.5~88.3 |
| 3青海 | 55.6~73.3 |
| 4广西 | 57.7~97.7 |
| 5四川 | 53.2~69.7 |
| 6河北 | 60.6~87.3 |

3 方法验证结论

1. 本标准在进行方法验证报告数据统计汇总时，对部分数据有效位数进行了修约。
2. 6家实验室均采用统一样品进行验证。

（3）6家实验室进行检出限和测定下限的测定，检出限为0.36 µg/kg~0.56 µg/kg，测定下限为1.4 µg/kg~2.8 µg/kg。。

（4）6家实验室，分别对2 µg/kg、10 µg/kg和90 µg/kg的空白加标样品进行了6次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为6.3 %~15 %、3.2 %~11 %和1.3 %~11 %；实验室间相对标准偏差分别为14 %~33 %、6.7 %~17 %和6.3 %~10 %；重复性限分别为：0.27 µg/kg~0.34 µg/kg、1.2 µg/kg~1.6 µg/kg和7.8 µg/kg~9.0 µg/kg；再现性限分别为：0.49 µg/kg~1.1 µg/kg、1.9 µg/kg~3.8 µg/kg和14 µg/kg~21 µg/kg；加标回收率分别为41.6 %~98.6 %、45.9 %~108 %和54.5 %~87.4 %；加标回收率最终值分别为54.3 %±15 %~60.8 %±40 %、66.6 %±22 %~83.3 %±24 %和66.1 %±13 %~77.6 %±16 %。

6家实验室，分别对2 µg/kg、10 µg/kg和90 µg/kg的土壤样品进行了6次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为2.8 % ~20 %、3.1 %~19 %和2.5 % ~9.9 % ；实验室间相对标准偏差分别为13 %~21 %、8.6 %~17 %和6.4 %~13 %；重复性限分别为：0.26 µg/kg~0.35 µg/kg、1.7 µg/kg~2.4 µg/kg和9.8 µg/kg~13 µg/kg；再现性限分别为：0.49 µg/kg~0.85 µg/kg、2.4 µg/kg~3.8 µg/kg和16 µg/kg~26 µg/kg；加标回收率分别为43..3 % ~97.7 %、42.1 %~92.4 %和54.1 %~89.1 %；加标回收率最终值分别为55.4 %±14 %~69.1 %±30 %、63.1 %±22 %~76.1 %±18 %和65.8 %±17 %~79.4 %±18 %。

6家实验室，分别对2 µg/kg、10 µg/kg和90 µg/kg的沉积物加标样品进行了6次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为3.0 %~19 %、2.3 %~15 %和2.0 %~13 %；实验室间相对标准偏差分别为14 %~28 %、10 %~23 %和7.0 %~12 %；重复性限分别为：0.29 µg/kg~0.37 µg/kg、1.7 µg/kg~2.2 µg/kg和8.9 µg/kg~9.93 µg/kg；再现性限分别为：0.50 µg/kg~0.98 µg/kg、3.0 µg/kg~5.1 µg/kg和14 µg/kg~21 µg/kg；加标回收率分别为41.9 % ~95.3 %、42.6 %~112 %和47.9 %~76.6 %；加标回收率最终值分别为52.0 %±14 %~60.9 %±34 %、74.1 %±34 %~90.7 %±28 %和58.6 %±14 %~67.0 %±15 %。

综上所述，方法各项指标达到预期要求。